

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie industrielle).

PAR

M. ALPHONSE SEYEWETZ

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chargé de la sous-direction de l'École de Chimie industrielle.

1^{re} THÈSE. — SUR LES COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES
AVEC LES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Décembre 1900, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER *Président.*

VIGNON } *Examineurs.*
COUTURIER }

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL 4

1900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie industrielle).

PAR

M. ALPHONSE SEYEWETZ

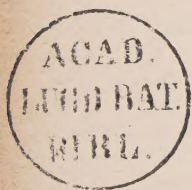
Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chargé de la sous-direction de l'École de Chimie industrielle.

1^{re} THÈSE. — SUR LES COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES
AVEC LES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Décembre 1900, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER Président.
VIGNON. . . . } Examineurs.
COUTURIER . . . }



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1900

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, I. .

Assesseur

M. BARBIER, , I. .

Professeur honoraire

M. LAFON, , I. .

Professeurs

MM. ANDRÉ,  , I.  .	<i>Astronomie physique.</i>
BARBIER,  , I.  .	<i>Chimie générale.</i>
GOUY, I.  .	<i>Physique.</i>
GÉRARD, I.  .	<i>Botanique.</i>
DUBOIS,  , I.  .	<i>Physiologie générale et comparée.</i>
DEPÉRET, I.  .	<i>Géologie.</i>
KOEHLER, I.  .	<i>Zoologie.</i>
OFFRET, I.  .	<i>Minéralogie théorique et appliquée.</i>
VIGNON, I.  .	<i>Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.</i>
FLAMME, I.  .	<i>Mathématiques appliquées.</i>
VESSIOT, I.  .	<i>Mathématiques pures.</i>

Professeur adjoint

MM. VAUTIER, I. .

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. GONNESSIAT, I.  .	<i>Astronomie.</i>
AUTONNE, I.  .	<i>Mathématiques.</i>
CARTAN, A.  .	<i>Mathématiques.</i>
COUTURIER, A.  .	<i>Chimie appliquée</i>
RIGOLLOT, I.  .	<i>Physique industrielle.</i>
RICHE, I.  .	<i>Géologie.</i>
COUVREUR, I.  .	<i>Physiologie.</i>
RAY, A.  .	<i>Botanique.</i>
WEISS, A.  .	<i>Physique.</i>
DARBOUX, A.  .	<i>Zoologie.</i>
TISSIER, A.  .	<i>Chimie générale.</i>

Secrétaire

M. BEAUDUN, I. .

DÉDIÉ

A LA MÉMOIRE DE MON VÉNÉRÉ MAÎTRE

JULES RAULIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552407_0019

SUR LES COMBINAISONS
DES
MATIÈRES COLORANTES BASIQUES
AVEC LES
MATIÈRES COLORANTES ACIDES

CHAPITRE PREMIER

PREMIÈRE PARTIE

**Considérations générales sur les combinaisons des matières
colorantes basiques avec les matières colorantes acides.**

On savait que certaines matières colorantes acides, notamment celles ayant un caractère acide très marqué, comme les dérivés nitrés, étaient susceptibles de former avec les colorants basiques des combinaisons peu solubles dans l'eau, mais l'étude générale de ces combinaisons, tant au point de vue de leur composition chimique qu'à celui de la nature des groupements acides ou basiques susceptibles de se salifier respectivement dans les couleurs mises en présence, n'avait pas été entreprise jusqu'à ce jour.

J'ai remarqué que la précipitation des matières colorantes acides par les colorants basiques avec formation d'une combinaison saline définie peu soluble dans l'eau était générale, pourvu

que parmi les deux composés mis en présence, l'un deux seulement ait un caractère franchement acide ou basique.

Ainsi, une matière colorante à caractère basique fort, telle que : l'auramine, la fuchsine, etc., formera des combinaisons peu solubles dans l'eau avec la plupart des colorants acides, même si ces derniers ont un caractère acide très faible. De même les colorants ayant des propriétés acides très marquées, tels que les nitrophénols, les matières colorantes sulfoniques, donneront des combinaisons salines peu solubles dans l'eau avec la plupart des colorants à fonction basique, même si cette dernière est très atténuée. Ces propriétés sont si générales qu'on peut même former une combinaison qui se précipite dans l'eau, en mélangeant les solutions aqueuses d'un colorant basique tel que la *fuchsine*, et de son sulfo-conjugué, la *fuchsine S*.

Je me suis proposé de déterminer, d'une part, quels étaient les groupements susceptibles de se salifier entre eux dans la réaction des colorants acides sur les matières colorantes basiques, et d'examiner, d'autre part, si la présence des chromophores était indispensable pour que ces groupements substitués dans d'autres composés organiques puissent se salifier entre eux et fournir des combinaisons peu solubles dans l'eau.

Afin d'étudier l'influence des chromophores respectifs des colorants mis en présence, sur la formation de ces combinaisons, j'ai essayé de faire réagir d'une part, les composés acides non colorants les plus divers sur les colorants basiques les plus énergiques ; d'autre part, les matières colorantes ayant les caractères acides les plus marqués sur les divers types de composés basiques non colorants.

En faisant réagir, par exemple, une solution aqueuse d'auramine, matière colorante fortement basique, sur les divers acides gras ou aromatiques en solution aqueuse s'ils se dissolvent dans l'eau, ou à l'état de sels alcalins s'ils sont insolubles dans

l'eau, je n'ai obtenu dans aucun cas de combinaison saline suffisamment peu soluble pour se précipiter.

J'ai observé le même phénomène en faisant réagir un colorant acide, tel que l'acide picrique ou mieux le picrate d'ammoniaque¹ sur les différentes amines grasses ou aromatiques, et pourtant le picrate d'ammoniaque précipite les colorants basiques présentant un caractère basique même très faible.

Cette anomalie existant entre les bases ou les acides proprement dits avec les composés colorants doués de propriétés basiques ou acides m'a conduit à rechercher quelle était la cause de ce phénomène. Dans ce but, j'ai essayé de faire réagir, d'une part, sur l'auramine prise comme type des colorants basiques, des composés aromatiques renfermant les divers groupements autres que le carboxyle, susceptibles de leur conférer des propriétés acides, afin de voir si ces groupements introduits isolément dans un résidu aromatique communiquent à celui-ci la propriété de donner naissance à une combinaison insoluble ou peu soluble dans l'eau avec le colorant basique.

J'ai fait réagir d'autre part sur le picrate d'ammoniaque pris comme type des colorants acides, des composés aromatiques renfermant les divers groupements basiques autres que le groupement aminogène susceptibles de leur conférer des propriétés basiques, afin de voir si les composés ainsi obtenus donnent naissance, avec le colorant acide, à une combinaison insoluble.

Il paraît résulter d'essais faits sur un très grand nombre de substances :

« 1^o Que les composés aromatiques non colorants renfermant
« seulement un ou plusieurs groupements acides identiques tels

¹ Le picrate d'ammoniaque doit être préféré à l'acide picrique, car celui-ci précipite certaines matières colorantes acides dont l'acide colorant est insoluble, comme les phthaléines, par simple mise en liberté de l'acide coloré, ce qui ne se produit plus avec le picrate d'ammoniaque.

« que COOH , OH , SO^3H , NO^2 , CO-CO ne donnent pas de précipité avec l'auramine ;

« 2° Que les composés aromatiques non colorants renfermant deux ou un plus grand nombre de groupements acides différents peuvent former des combinaisons peu solubles dans l'eau avec l'auramine. »

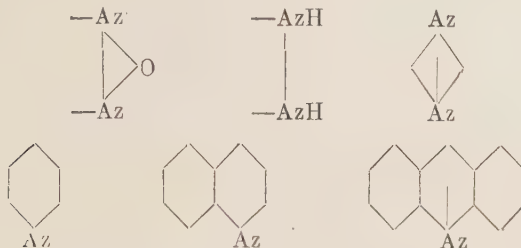
Pourtant, les composés renfermant un groupe carboxyle et un groupe hydroxyle nous ont paru faire exception ; mais dès qu'un troisième groupement quelconque, autre que ceux-ci, vient les renforcer, les composés renfermant ces trois groupements acides différents donnent une combinaison peu soluble dans l'eau avec l'auramine.

En faisant réagir sur le picrate d'ammoniaque, pris comme type des colorants à fonction acide, des composés aromatiques non colorants renfermant les divers groupements basiques autres que le groupement aminogène susceptibles de leur conférer un caractère basique, j'ai trouvé en opérant sur un grand nombre de substances que :

« 1° Non seulement les composés non colorants, renfermant un ou plusieurs groupements aminogènes substitués dans une molécule grasse ou aromatique, mais aussi aucun de ceux renfermant les résidus basiques $=\text{AzH}$, $\text{Az}\equiv$, $-\text{Az}=\text{Az}-$ ne donnent de précipité avec le picrate d'ammoniaque ;

« 2° La présence d'un seul groupement aminogène substitué dans le noyau aromatique renfermant le résidu $-\text{Az}=\text{Az}-$ suffit pour conférer au composé la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Nous ferons remarquer que dans ce cas on a un composé amidoazoïque, c'est-à-dire une matière colorante. Si le groupement aminogène n'est pas substitué dans le résidu aromatique, le composé perd la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. Ainsi, l'amidoazobenzène est dans le premier cas, le diazoamido-benzène dans le deuxième ;

« 3° Les composés aromatiques non colorants renfermant
« seulement l'un des résidus suivants :



« ne m'ont pas paru donner de précipité avec le picrate d'am-
« moniaque. »

J'ai enfin expérimenté un grand nombre de composés à fonction mixte, au point de vue de leur propriété de précipiter respectivement l'auramine et le picrate d'ammoniaque, et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° *Lorsqu'on substitue, dans les composés aromatiques ne renfermant pas de chromophores, à la fois des groupes oxhydriles et aminogènes, les substances qui en résultent ne précipitent ni par le picrate d'ammoniaque, ni par l'auramine, quel que soit le nombre de groupes oxhydriles ou aminogènes qui aient été substitués ;*

2° *Lorsque les composés non colorés renferment concurremment au groupe aminogène des groupes carboxyles, oxhydriles ou à la fois ces deux résidus, ils ne m'ont paru précipiter ni par l'auramine, ni par le picrate d'ammoniaque ;*

3° *La présence d'un seul groupe sulfonique dans un composé aromatique non colorant renfermant plusieurs groupes aminogènes confère à celui-ci la propriété commune aux matières colorantes acides de précipiter l'auramine.*

On peut donc déduire de ce qui précède que le chromophore du colorant paraît intervenir dans la plupart des cas, dans la formation des combinaisons peu solubles dans l'eau qui prennent

naissance par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques.

C'est surtout dans le cas des composés à caractère basique que l'influence du chromophore paraît indispensable pour que la combinaison avec le colorant acide puisse avoir lieu.

Il s'agit donc bien là d'une propriété caractéristique pour les matières colorantes.

Afin de prouver dans une certaine mesure que les combinaisons de colorants basiques avec les matières colorantes acides ont une composition définie et que leur poids ne varie pas suivant les proportions respectives des colorants mis en présence, j'ai pris des solutions aqueuses titrées de matières colorantes acides, que j'ai fait réagir dans des solutions également titrées de matières colorantes basiques.

Ayant déterminé expérimentalement le volume de la solution de matière colorante basique nécessaire pour précipiter complètement un volume déterminé de la matière colorante acide, ce que l'on reconnaît facilement lorsqu'un échantillon du liquide filtré ne donne plus de précipité par addition d'une petite quantité de la solution de matière acide, j'ai fait varier successivement les volumes des solutions de l'une des matières colorantes par rapport au même volume de l'autre.

Ainsi, ayant déterminé, par exemple, avec deux solutions titrées de jaune naphтол S et d'auramine, qu'il faut 1 volume de la solution d'auramine pour précipiter 1 volume de la solution de jaune naphтол S, j'ai fait réagir successivement 2 volumes de solution d'auramine sur 1 volume de solution de jaune naphтол S, puis 2 volumes de solution de jaune de naphтол S sur 1 volume de solution d'auramine.

Dans les trois cas le précipité recueilli, lavé avec la même quantité d'eau froide pour éliminer l'excès de réactif coloré, a donné le même poids de précipité.

J'ai déterminé jusqu'à quelle limite de sensibilité le caractère

que présentent les colorants basiques d'être précipités par les colorants acides ou *vice versa*, pouvait être observé dans les divers cas qui peuvent se présenter.

J'ai mesuré la sensibilité de la réaction soit en diluant de plus en plus la matière colorante acide réagissant sur la matière colorante basique celle-ci restant au même degré de dilution, soit en faisant l'inverse, ou bien en diluant à la fois les solutions des deux colorants.

Voici les cas qui ont été examinés :

a) *Action d'une matière colorante à caractère acide fort sur une matière colorante à caractère basique fort.* — Les deux couleurs utilisées ont été le *jaune de Martius* et la *fuchsine*, substances très bien cristallisées.

En prenant une solution de jaune de Martius à 0^{gr},5 par litre et la versant peu à peu dans des solutions de plus en plus diluées de fuchsine, on voit encore un léger louche pour une dilution de 1/160000°. Si, au contraire, on dilue peu à peu le jaune de Martius en y ajoutant la fuchsine au même degré de dilution (0^{gr},5 par litre), on trouve qu'à une dilution de 1/60000°, le jaune Martius ne donne plus qu'un louche.

Enfin, si on étend en même temps la fuchsine et le jaune, la limite de sensibilité n'est plus que 1/10000°.

b) *Action d'une matière colorante à caractère acide fort sur une matière colorante à caractère basique faible.* — Les deux colorants utilisés ont été le *jaune de Martius* et l'*orangé au tannin R*.

En étendant le jaune, la limite de sensibilité pour la précipitation est de 1/30000°. En diluant l'orangé au tannin, la limite de sensibilité n'est que de 1/20000°. En étendant les deux réactifs, la limite de sensibilité n'est que de 1/10000°.

c) *Action d'une matière colorante à caractère basique fort*

sur une matière colorante à caractère acide faible. — 1° J'ai employé la *fuchsine* et l'*uranine*.

En étendant la fuchsine la sensibilité est de	1/4000
En étendant l'uranine la sensibilité est de	1/4500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de . .	1/2250

2° Avec la *fuchsine* et la *phosphine* :

En étendant la fuchsine la sensibilité est de	1/3000
En étendant la phosphine la sensibilité est de	1/3500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de . .	1/1500

d) Action d'une matière colorante à caractère basique faible sur une matière colorante à caractère acide faible. — J'ai employé l'*uranine* et l'*orangé au tannin R*.

En étendant l'uranine la sensibilité est de	1/1750
En étendant l'orangé au tannin la sensibilité est de . .	1/1500
En étendant les deux réactifs la sensibilité est de . .	1/1200

Les précipités dans les liqueurs étendues ne se forment finalement qu'après dix minutes de repos.

En résumé, on voit que la sensibilité de ces réactions est d'autant plus grande que les matières colorantes mises en présence ont un caractère plus ou moins nettement basique ou acide.

J'ai essayé, comparativement aux réactions précédentes, quelle serait la sensibilité de précipitation, par les acides ou les alcalis, des matières colorantes à caractère basique ou acide fort dont l'acide ou la base est insoluble dans l'eau.

J'ai trouvé que pour le jaune Martius par exemple, la précipitation par l'acide chlorhydrique n'était plus visible à partir de 1/20000^e quand on étend la solution de jaune Martius, et qu'à ce moment la précipitation par la fuchsine est encore très nette.

Si l'on étend l'acide chlorhydrique au lieu d'étendre le jaune, la limite de sensibilité n'est que de 1/15000^e,

En étendant simultanément les deux solutions, la sensibilité n'est plus que de 1/5000^e.

Avec l'auramine, la sensibilité de la précipitation par l'ammoniaque est : de 1/1000^e, quand on étend peu à peu l'auramine ; de 1/1250^e, quand on étend peu à peu l'ammoniaque ; de 1/3500^e, quand on étend à la fois les deux solutions.

Conclusions. — En résumé nous voyons que les combinaisons des matières colorantes basiques avec les colorants acides sont remarquables par leur insolubilité dans l'eau, qui paraît d'autant plus grande que les couleurs mises en présence ont un caractère acide ou basique plus marqué.

Cette propriété pourra donc constituer, dans certains cas, une réaction qualitative précieuse, puisqu'elle permettra de déceler les matières colorantes à de très faibles degrés de dilution, en utilisant pour la précipitation une matière colorante convenable.

En outre, en choisissant des réactifs colorants précipitant un certain nombre de matières colorantes d'un même groupe, sans précipiter les autres, il sera possible d'établir de nouveaux caractères qualificatifs des colorants, et même de séparer ceux-ci entre eux.

Enfin, après avoir établi la composition de ces combinaisons il deviendra facile, en partant d'une matière colorante type pure comme agent de précipitation, de déterminer le titre d'un colorant impur quelconque susceptible de former une combinaison insoluble avec la couleur type.

DEUXIÈME PARTIE

Composition des combinaisons obtenues avec la fuchsine et les matières colorantes à chromophore acide.

J'ai montré plus haut que la formation des combinaisons peu solubles dans l'eau, obtenues par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques n'était pas due seulement à la nature particulière des groupes acides ou basiques qui sont substitués dans ces composés, mais que le groupe chromophore de ces colorants paraissait, dans la plupart des cas, jouer un rôle dans cette formation.

Afin d'établir dans une certaine mesure les règles qui régissent les proportions suivant lesquelles les matières colorantes acides se combinent avec les matières colorantes basiques, j'ai entrepris l'étude de ces combinaisons, en me limitant présentement aux composés peu solubles dans l'eau obtenus par l'action d'une matière colorante basique forte, bien cristallisée, telle que la fuchsine, avec les différents types de colorants acides. Dans cette étude, j'ai cherché à établir l'influence des divers groupements acides que peuvent renfermer ces colorants sur la composition du précipité qu'ils donnent avec la fuchsine.

On peut diviser les matières colorantes acides en deux grandes classes :

1° *Celles dont le caractère acide leur est communiqué par le chromophore ;*

2° *Celles dont la propriété acide provient de la substitution de groupements acides dans une matière colorante renfermant des groupes basiques.*

La première classe comporte elle-même deux subdivisions :

- a) Couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est renforcée par la substitution de groupements acides ;
- b) Couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques.

Préparations des combinaisons. — Pour préparer ces combinaisons, j'ai employé une solution aqueuse saturée et titrée de fuchsine cristallisée pure renfermant 1/100^e de molécule, soit 4 gr. 095 par litre ($C^{20}H^{20}Az^3Cl + 4H^2O$) et j'ai versé dans cette solution froide un volume connu de la matière colorante acide pure dissoute dans une quantité d'eau à 30 degrés aussi faible que possible (variable naturellement suivant la solubilité de la matière colorante). Par tâtonnements, j'ai déterminé quel volume de cette solution il faut employer pour que la fuchsine soit entièrement précipitée sans qu'il y ait excès de matière colorante acide, les eaux-mères ne devant précipiter ni par la solution de fuchsine, ni par celle de la matière colorante acide.

Le précipité obtenu dans les divers cas est lavé jusqu'à élimination complète des sels provenant de la double décomposition, essoré sur une brique en plâtre puis séché à l'étuve vers 50-60 degrés.

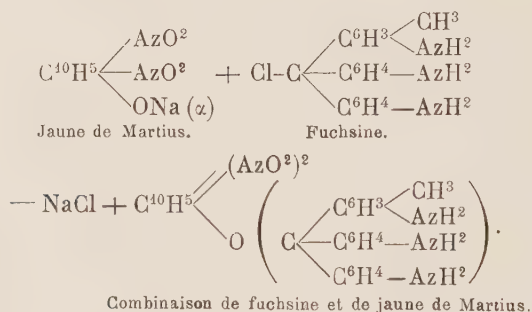
Détermination de la composition des combinaisons. — Les quantités respectives de solutions titrées de fuchsine pure et des diverses matières colorantes acides pures nécessaires pour obtenir une précipitation complète donnent un premier renseignement sur la composition de la combinaison.

D'autre part, le poids de combinaison recueilli permet de confirmer les nombres déduits de la précipitation.

Lorsque la matière colorante acide est insoluble dans l'eau acidulée, on peut vérifier l'exactitude des nombres fournis par la précipitation en extrayant la fuchsine de la combinaison par

simple épuisement à l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique : le résidu donne le poids de matière colorante acide entrant dans la combinaison. Enfin j'ai contrôlé dans un certain nombre de combinaisons l'exactitude des résultats fournis par les déterminations précédentes en y dosant les divers éléments.

Il y a lieu de remarquer que, dans la formation de ces combinaisons, les éléments minéraux basiques des matières colorantes acides tels que K, Na, AzH^4 , s'éliminent toujours avec l'élément acide de la fuchsine et qu'on ne les retrouve jamais dans la combinaison convenablement lavée. Si l'on fait réagir par exemple le jaune Martius sur la fuchsine, l'équation de la réaction sera vraisemblablement la suivante :



COMBINAISONS DE LA FUCHSINE AVEC LES MATIÈRES COLORANTES DONT LE CARACTÈRE ACIDE EST COMMUNIQUÉ PAR LE CHROMOPHORE

a) *Combinaisons avec les couleurs acides dont la fonction acide du chromophore est renforcée par des groupements acides.*

Chromophore AzO^2 (nitrophénols). — J'ai déterminé d'une part l'influence du nombre de groupes AzO^2 ; d'autre part celle du nombre de groupements oxhydriks sur la composition des combinaisons que donnent les nitrophénols avec la fuchsine.

Dans ce but, j'ai fait réagir sur la solution aqueuse de fuchsine les solutions des divers nitrophénols suivants à l'état de sels alcalins :

o.-Mononitrophénol	C^6H^4	$\begin{cases} AzO^2 & (1) \\ ONa & (2) \end{cases}$
o.-p.-Dinitrophénol	C^6H^3	$\begin{cases} ONa & (1) \\ AzO^2 & (2) \\ AzO^2 & (4) \end{cases}$
Trinitrophénol (acide picrique) . . .	C^6H^2	$\begin{cases} ONa & (1) \\ AzO^2 & (2) \\ AzO^2 & (4) \\ AzO^2 & (6) \end{cases}$
Jaune de Martius	$C^{10}H^5$	$\begin{cases} AzO^2 & (4) \\ AzO^2 & (2) \\ ONa & (2) \end{cases}$
Jaune de Naphtol S	$C^{10}H^4$	$\begin{cases} SO^3Na \\ AzO^2 \\ AzO^2 \\ OH & (\alpha) \end{cases}$
Mononitrorésorcine	C^6H^3	$\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (3) \\ AzO^2 \end{cases}$

Ces diverses combinaisons ont été facilement isolées en opérant comme je l'ai indiqué plus haut.

J'ai reconnu qu'elles proviennent toutes, sauf le *jaune de naphtol S*, de l'action d'une molécule de fuchsine sur une molécule de nitrophénol, quel que soit le nombre de groupements nitrés ou d'oxhydriles qu'elles renferment. La combinaison de *jaune de naphtol S* et de fuchsine provient de l'action de deux molécules de la matière colorante basique pour une molécule de la couleur acide, la salification ayant lieu vraisemblablement à la fois par l'oxhydrile et le groupement sulfonique.

J'ai déduit la composition de ces combinaisons, d'une part, de la quantité respective des colorants purs employés pour obtenir la précipitation complète et du poids de combinaison obtenu ; d'autre part, pour le *dinitrophénol*, l'*acide picrique* et le *jaune*

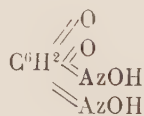
Martius par exemple, j'ai en outre isolé l'acide coloré (nitro-phénol) de la combinaison, et je l'ai pesé après avoir éliminé toute la fuchsine par l'eau chlorhydrique. Enfin, dans certains cas, j'ai confirmé les résultats précédents par la détermination de la composition centésimale :

COMBINAISON DE JAUNE DE MARTIUS ET FUCHSINE

	Composition centésimale.	
	Calculée pour Trouvée. $[C^{10}H_5O(AzO_2)^2] + C^{20}H^{20}Az_3$.	
C	66.95	67.29
H	4.83	4.67
Az.	13.15	13.08

La composition des combinaisons obtenues avec les dérivés nitrés précédents et la fuchsine montre d'une part, que le nombre de groupes nitrés ou oxhydriles ne paraît avoir aucune influence sur le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au dérivé nitré ; d'autre part, que le groupe oxhydrile conserve sa fonction acide dans les dérivés nitrés, malgré la présence d'un groupe sulfonique.

Chromophore $AzOH = C^6H^4 = O$ (quinones oximes). — C'est la diquinonedioxime (chlorine) que j'ai choisie comme type de cette classe de couleurs :



J'ai reconnu que sa combinaison avec la fuchsine provient de la réaction de quantités équimoléculaires des deux colorants.

Cette composition résulte, d'une part, des poids respectifs des substances employées dans la précipitation ; d'autre part, du poids total de la combinaison recueillie, enfin du poids de chlorine isolée dans la combinaison épuisée par l'acide chlorhydrique étendu.

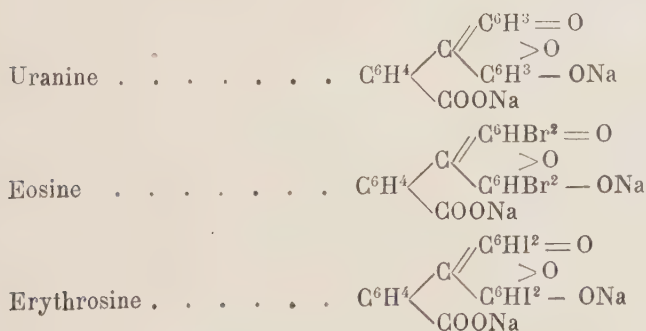
La présence de plusieurs groupes « quinone-oxime » dans la molécule ne paraît donc pas exercer une influence sur le nombre de molécules de fuchsine qui participent à la formation de la combinaison.

Chromophore R-CO-R (oxycétones). — J'ai choisi le jaune d'alizarine A, comme type de ces colorants: $C^6H^5-CO-C^6H^2$ $\begin{matrix} \nearrow OH(1) \\ \searrow OH(2) \\ \nearrow OH(3) \end{matrix}$

Il a été dissous dans l'eau ammoniacale pour le faire réagir sur la solution de fuchsine.

Dans les matières colorantes de ce type, le nombre d'oxhydriles substitués ne paraît pas influencer sur la composition des combinaisons qu'elles donnent avec la fuchsine. Les poids respectifs des substances employées dans la précipitation, d'une part, le poids des combinaisons recueillies, d'autre part, montrent, en effet, que cette combinaison est formée de quantités équimoléculaires des composés, malgré la présence des trois oxhydriles.

Chromophore $O=C^6H^4=C<$ (phtaléines et dérivés de l'acide rosolique) : 1° *Phtaléines*. — Les matières colorantes de ce groupe, dont j'ai déterminé la composition des combinaisons avec la fuchsine, sont les suivantes :



J'ai reconnu que ces combinaisons prennent naissance par action d'une molécule de phtaléine sur deux molécules de fuchsine.

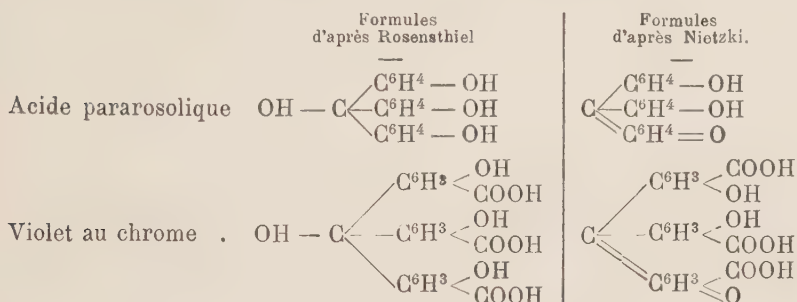
Ces compositions résultent non seulement des quantités respectives de colorants employés pour obtenir une précipitation complète avec la fuchsine, mais aussi du poids total de combinaison obtenue, et enfin de leur composition centésimale. Voici les résultats d'analyse :

Substances combinées à la fuchsine.		Compositions centésimales.	
		Trouvées.	Calculées pour 1 mol. de phtaléine et 2 mol. de fuchsine.
Uranine . . .	{ C	77.4	77.2
	{ H	5.5	5.1
	{ Az.	8.8	9.07
Eosine	{ C	57.65	57.85
	{ H	3.95	3.7
	{ Az.	6.92	6.72
	{ Br	25.0	25.0
Erythrosine . .	{ C	50.35	50.07
	{ H	3.45	3.19
	{ Az.	5.64	5.82
	{ I	35.2	35.32

Conclusions. — Il ressort des résultats précédents que dans les phtaléines à fonction acide, ce sont toujours deux molécules de fuchsine qui se combinent à une molécule de phtaléine.

Dans ces dernières, les deux fonctions acides qui, d'après la théorie de Netzki, en admettant la formule quinonique, sont formées par un oxhydre et un carboxyle, sont donc intégralement saturées chacune par une molécule de composé basique. On peut donc admettre dans ce cas, en se ralliant à la théorie de Nietzki, que le carboxyle et l'oxhydre ont des caractères acides comparables et que ces fonctions ne paraissent pas influencées par la substitution du brome ou de l'iode dans le noyau aromatique du phénol.

2° *Dérivés de l'acide rosolique.* — J'ai étudié dans cette classe de colorants, d'une part les combinaisons de la fuchsine avec la *coralline jaune* (acide pararosolique), d'autre part avec le *violet au chrome*, le premier de ces colorants renfermant quatre oxhydriles ou seulement deux oxhydriles et un résidu quinonique (anhydride), suivant que l'on adopte la théorie de Rosenstiehl ou celle de Nietzki, le deuxième renfermant en plus des oxhydriles de l'aurine trois carboxyles substitués dans les trois noyaux aromatiques :



Il résulte d'une part des poids respectifs de colorants employés (solutions titrées des colorants purs), d'autre part du poids total de combinaison obtenue, enfin du poids de matière colorante acide isolée de la combinaison après élimination de la fuchsine par l'eau chlorhydrique :

Que 1 mol. d'acide rosolique se combine à 1 mol. de fuchsine.

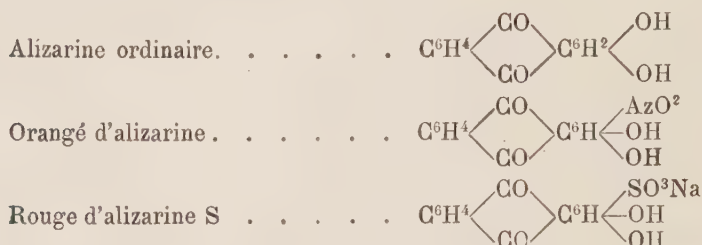
Que 1 mol. de violet au chrome se combine à 3 mol. de fuchsine.

Dans l'acide pararosolique, il ne paraît donc y avoir, d'après cela, qu'une fonction acide salifiable, ce qui paraîtrait en désaccord avec la formule de Nietzki; celle-ci semblerait admettre en effet deux fonctions qui paraissent devoir être salifiables au même titre, tandis que dans la formule de Rosenstiehl une des fonctions acides est bien nettement distincte des autres.

Dans la combinaison de violet au chrome et de fuchsine, on voit que vraisemblablement les trois fonctions afférentes aux

trois carboxyles détruisent la fonction acide de l'oxhydrile carbinolique.

Chromophore-CO-CO-R(OH). — (Couleurs dérivées des oxyquinones). Dans cette classe, j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine des couleurs suivantes :



Pour les faire réagir sur la solution de fuchsine, les deux premières substances ont été dissoutes dans l'eau ammoniacale. J'ai trouvé que ces combinaisons résultent toutes de la réaction de quantités équimoléculaires de fuchsine et respectivement de chacun des composés oxyquinoniques.

Ces compositions résultent d'une part des proportions respectives des colorants employés dans la précipitation et du poids de la combinaison obtenue ; d'autre part, du poids de matière colorante acide isolée par épuisement de la combinaison à l'eau chlorhydrique pour éliminer la fuchsine ; enfin, pour le *rouge d'alizarine S*, du dosage du soufre et du dosage d'azote.

	Trouvés dans la combinaison de rouge d'alizarine S et de fuchsine.	Calculés pour molécules égales de rouge d'alizarine S et de fuchsine.
S %	4.92	5.15
Az %	7.01	6.76

On voit donc que dans l'alizarine un seul oxhydrile est susceptible de se salifier, et que le groupe AzO^2 , s'il renforce la fonction acide, ne permet pas au deuxième oxhydrile de se salifier.

Enfin il est probable que la substitution d'un groupe sulfo-

nique comme dans le rouge d'alizarine S détruit à son profit la fonction salifiable de l'oxhydrile, puisqu'il n'y a qu'une molécule de fuchsine qui réagit sur une molécule de rouge d'alizarine S, malgré la présence simultanée des deux groupes oxhydriles et du groupement sulfonique.

b) *Combinaison avec la fuchsine de matières colorantes dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques.*

Il n'y a qu'un très petit nombre de matières colorantes appartenant à ce groupe, car l'on sait que le pouvoir tinctorial est d'autant plus marqué que la fonction acide ou basique du chromophore est plus renforcée, et du reste, la propriété tinctoriale ne subsiste que si l'une des deux fonctions est bien caractérisée.

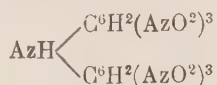
Il importe donc que la fonction acide du chromophore soit très forte, pour que la substance conserve ses propriétés tinctoriales par substitution de radicaux basiques. Dans tous les cas, il n'y a pas, dans les radicaux basiques, de résidus comparables au groupe SO^3H dans les radicaux acides, qui, par leur substitution, soient susceptibles de changer totalement le caractère du colorant et, au lieu d'atténuer simplement sa fonction acide, de le faire passer à l'état de matière colorante basique.

L'étude que j'ai faite des combinaisons de ces colorants avec la fuchsine a donc été forcément limitée.

C'est dans les matières colorantes nitrées, dans les dérivés de l'acide rosolique et dans les oxyquinones seulement que j'ai choisi des exemples.

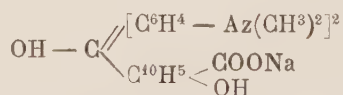
Dérivés nitrés. — Le seul dérivé nitré dont la fonction acide du chromophore est atténuée par la substitution de groupements basiques, que nous avons expérimenté au point de vue

de sa combinaison avec la fuchsine, est l'*aurantia* (hexanitrodi-phénylamine) qui répond à la formule



Ce colorant nitré fournit un sel ammoniacal qui est soluble dans l'eau. Ce composé donne avec la solution de fuchsine un précipité peu soluble dans l'eau, qui est la combinaison de fuchsine et d'*aurantia*. Les nombres fournis par les quantités respectives des solutions titrées de colorants purs employés pour avoir une précipitation complète sans aucun excès de l'un des réactifs d'une part, le poids du dérivé nitré isolé de la combinaison en dissolvant la fuchsine dans l'eau chlorhydrique d'autre part, montrent que la combinaison est formée *d'une molécule d'aurantia, pour une molécule de fuchsine*. Il est vraisemblable que c'est par l'hydrogène du groupe iminé qu'a lieu la salification avec élimination d'un HCl, ce groupe iminé ayant des propriétés acides, en raison du voisinage des groupes AzO^2 .

Dérivés de l'acide rosolique. — J'ai choisi comme exemple le *bleu au chrome* qui a pour formule :

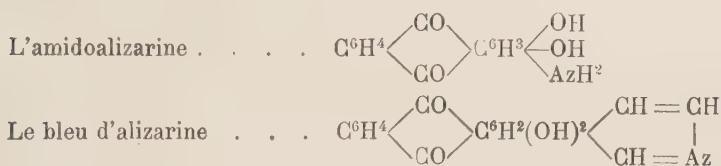


J'ai trouvé que la combinaison formée par ce colorant avec la fuchsine provient de la réaction *d'une molécule de bleu au chrome pour une molécule de fuchsine*. Cette composition a été établie par les poids respectifs des colorants purs employés dans la précipitation et par le poids total de combinaison recueillie.

En comparant ce résultat à ceux qui ont été obtenus plus haut, respectivement avec l'acide pararosolique ou le violet au

chrome et la fuchsine, on voit que les deux substitutions basiques effectuées dans les deux noyaux aromatiques ne paraissent pas influencer sensiblement sur le caractère acide du troisième noyau où sont substitués un groupement carboxyle et un hydroxyle, puisqu'il fixe une molécule de fuchsine.

Couleurs oxyquinoniques. — Les deux matières colorantes de cette classe dont nous avons formé les combinaisons avec la fuchsine sont :



Ces matières colorantes, pour être ajoutées à la solution de fuchsine, ont été dissoutes dans l'eau ammoniacale.

Les résultats analytiques relatifs à la combinaison d'amidoalizarine et de fuchsine montrent que celle-ci provient de la réaction d'une molécule de matière colorante acide sur une molécule de colorant basique. Ces proportions relatives ont été déduites, d'une part, des quantités respectives des solutions titrées des colorants purs employées, d'autre part du poids de combinaison recueillie.

Pour le bleu d'alizarine, on n'a pas pu obtenir de résultats analytiques exacts, en raison de la difficulté que présente la purification de cette substance, mais on peut déduire à peu près sûrement des nombres obtenus, que la combinaison est formée de quantités équimoléculaires de fuchsine et de bleu d'alizarine.

Il résulte de la composition de ces combinaisons que la présence des groupements basiques ne modifie pas apparemment les propriétés acides initiales de l'alizarine.

COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES
A CHROMOPHORE BASIQUE AVEC LA FUCHSINE.

J'ai déterminé précédemment la composition des combinaisons des divers types de matières colorantes acides à chromophore acide, avec un type unique de colorant basique bien cristallisé, la fuchsine.

Dans cette dernière partie, j'ai recherché dans les colorants à fonction acide auxquels cette fonction est conférée par substitution de groupements sulfoniques, l'influence de ces derniers sur la composition des combinaisons qu'ils donnent avec le colorant basique que j'ai choisi pour type, la fuchsine.

J'ai divisé l'étude de ces combinaisons en quatre groupes principaux :

1° Combinaisons des colorants azoïques sulfoconjugués avec la fuchsine ;

2° Combinaisons des colorants dérivés de la rosaniline sulfoconjugués avec la fuchsine ;

3° Combinaisons des colorants sulfoconjugués dérivés des azines, avec la fuchsine ;

4° Combinaisons des colorants thiazoliques et azothiazoliques sulfoconjugués avec la fuchsine.

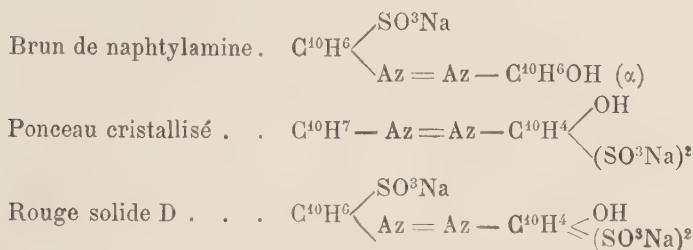
I. — COLORANTS AZOÏQUES SULFOCONJUGUÉS

Dans ce groupe de colorants acides, j'ai examiné d'une part l'influence du nombre de groupes sulfonés substitués dans une même molécule d'un colorant azoïque sur la composition de sa combinaison avec la fuchsine ; d'autre part, l'influence des autres groupements acides ou basiques qui se trouvent substitués en même temps que le groupe sulfonique. Enfin, pour des

substitutions identiques, j'ai étudié l'influence du degré de condensation de la molécule aromatique.

a) Influence du nombre de groupements sulfoniques.

Pour rechercher l'influence du nombre de groupements sulfoniques dans les colorants azoïques sulfonés sur la composition des combinaisons qu'ils donnent avec la fuchsine, j'ai examiné les combinaisons obtenues avec les colorants acides suivants :



Les combinaisons avec la fuchsine de ces matières colorantes et de toutes celles que nous décrirons plus loin ont été obtenues, comme celles que nous avons préparées à partir des colorants à chromophore acide et de la fuchsine, c'est-à-dire en versant l'une dans l'autre des solutions titrées de colorant acide dans le colorant basique ou vice versa, après avoir déterminé par tâtonnement les quantités respectives des deux solutions nécessaires pour n'avoir excès ni de l'un ni de l'autre des réactifs. J'ai remarqué que si, dans les colorants précédents à l'état d'acides libres, on n'ajoute que la quantité d'alcali juste nécessaire pour salifier les groupes sulfoniques, ces colorants se combinent avec un nombre de molécules de fuchsine correspondant au nombre de groupes sulfoniques qu'ils renferment. Ainsi :

- 1 mol. de brun de naphtylamine se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de ponceau cristallisé se combine à 2 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de rouge solide D se combine à 3 mol. de fuchsine.

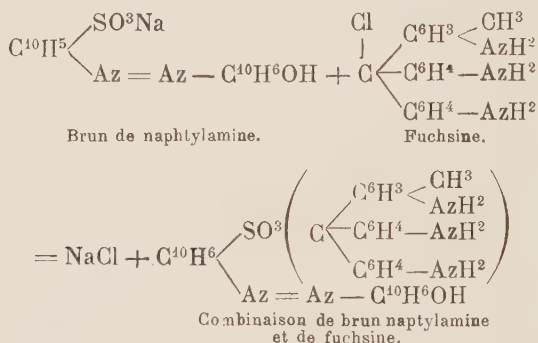
Si l'on ajoute la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les oxhydrides, on obtient avec le *brun de naphtylamine* seule-

ment une nouvelle combinaison renfermant 1 molécule de brun de naphtylamine pour 2 molécules de fuchsine.

Les autres couleurs, ponceau cristallisé et rouge solide D, ne donnent pas dans ce cas de nouvelles combinaisons.

Il est à remarquer que dans la première matière colorante le groupe oxhydre est substitué dans un autre noyau aromatique que le groupe sulfonique. Nous verrons plus loin que cette observation est confirmée par la composition d'autres combinaisons.

La réaction équimoléculaire peut être représentée avec le brun de naphtylamine, par exemple, par l'équation suivante :



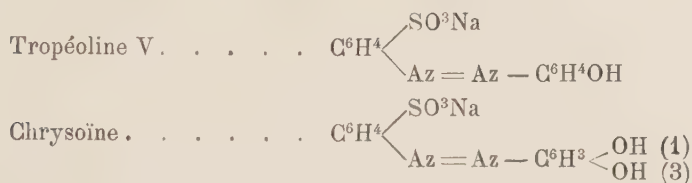
La composition de ces combinaisons a été déterminée, d'une part, d'après les proportions relatives des solutions titrées des colorants nécessaires pour avoir une précipitation complète ; d'autre part, d'après le poids total de combinaison obtenue ; enfin pour l'une d'elles, le Ponceau cristallisé, j'ai confirmé les résultats précédents par un dosage de soufre.

COMBINAISON DE PONCEAU CRISTALLISÉ ET DE FUCHSINE

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de ponceau et 2 mol. de fuchsine.
Soufre %	5.75	6.03

b) Influence des oxhydriles pour un même nombre de groupes sulfoniques.

Je me suis limité à l'étude des combinaisons renfermant seulement deux groupes oxhydriles, car, dès qu'on fait réagir un phénol triatomique sur un dérivé diazoïque, plusieurs molécules de celui-ci se copulent à une seule molécule de phénol, et le composé azoïque obtenu n'est plus comparable à ceux préparés avec les phénols mono et diatomiques. Les matières colorantes dont j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :



Chacune de ces matières colorantes est susceptible de donner avec la fuchsine deux combinaisons renfermant : l'une, *1 molécule de tropéoline V ou de chrysoïne pour 1 molécule de fuchsine*; l'autre, *1 molécule de tropéoline V ou de chrysoïne pour 2 molécules de fuchsine*.

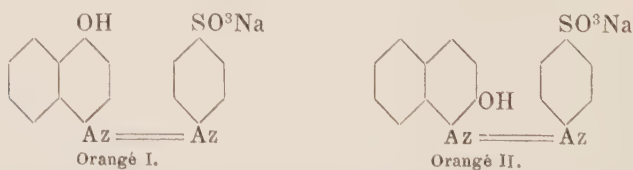
Les combinaisons équimoléculaires prennent naissance lorsqu'il n'y a qu'une quantité d'alcali juste suffisante pour saturer l'un des groupes ayant des propriétés acides. Les combinaisons avec 2 molécules de fuchsine se forment lorsque la matière réagissante renferme une quantité d'alcali juste suffisante ou même en excès pour saturer deux des groupes ayant des propriétés acides. Avec la *chrysoïne*, malgré la présence des deux oxhydriles, on ne peut pas, même avec un excès d'alcali, combiner plus de 2 molécules de fuchsine pour une de tropéoline. On voit que, de même que dans le cas précédent, ces deux colorants dans lesquels on peut salifier la fonction oxhydrile, en même temps qu'un groupe sulfonique, renferment leurs groupes

oxhydriles dans un noyau aromatique différent de celui où est substitué le groupe sulfonique.

On peut remarquer, d'autre part, que malgré la présence dans la chrysoïne de plusieurs oxhydriles, il n'y en a qu'un qui paraît réagir, quel que soit le degré d'alcalinité de la liqueur. Ces résultats ont été déduits, d'une part, des proportions relatives des solutions titrées des colorants purs employés, d'autre part du poids de combinaison recueillie; enfin, pour la chrysoïne, ces résultats ont été confirmés pour la combinaison de 1 molécule de chrysoïne avec 2 molécules de fuchsine par un dosage de soufre :

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de chrysoïne et 2 mol. de fuchsine.
Soufre %	4.42	3.57

Afin de voir l'influence de la position de l'oxhydrile par rapport au groupe $Az = Az$ et vérifier si le voisinage ou l'éloignement de l'oxhydrile par rapport à ce groupe a une influence sur la salification, j'ai formé comparativement les combinaisons avec la fuchsine des colorants acides suivants :



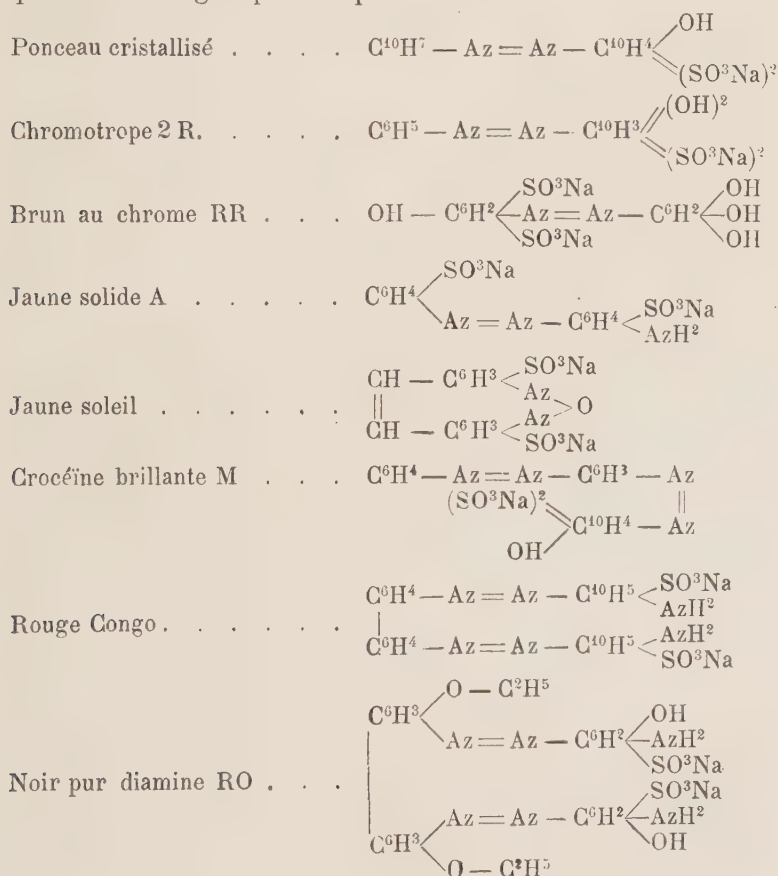
J'ai constaté que chacune de ces deux matières colorantes donne deux combinaisons avec la fuchsine renfermant : l'une, 1 molécule d'orangé I ou d'orangé II pour 1 molécule de fuchsine; l'autre, 1 molécule d'orangé I ou d'orangé II pour 2 molécules de fuchsine.

Les premières combinaisons prennent naissance lorsqu'il y a la quantité d'alcali juste nécessaire pour saturer l'un des groupes à fonction acide, les autres se forment lorsqu'il y a le double de cette quantité d'alcali ou un excès. On voit donc que, dans ces combinaisons encore, l'oxhydrile se trouve substitué dans un

noyau différent de celui renfermant le groupe sulfonique et que la position de l'oxhydrile par rapport au groupe $Az=Az$ ne paraît pas avoir d'influence particulière sur la formation des combinaisons avec la fuchsine.

c) Influence des diverses substitutions à caractère acide ou basique pour un même nombre de groupes sulfoniques et influence de plusieurs groupes azoïques.

J'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine des colorants suivants qui renferment tous deux groupes sulfoniques, et, en outre, des substitutions acides ou basiques différentes et quelques-uns deux groupes azoïques.



Voici les combinaisons que donnent ces matières colorantes avec la fuchsine, suivant qu'il y a une quantité d'alcali juste suffisante pour saturer les groupes sulfoniques ou qu'il y en a un excès permettant de salifier les autres groupes à fonction acide.

COLORANTS combinés avec la fuchsine	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de colorant renfermant juste la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les groupes sulfoniques.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combi- naison pour 1 mol. de colorant renfermant un excès d'alcali.
1 mol. ponceau cristallisé.	2 mol. de fuchsine	Même combinaison que sans excès d'alcali
— chromotrope 2 R.	2 —	—
— brun au chrome.	2 —	3 mol. de fuchsine
— jaune solide A.	2 —	Même combinaison que sans excès d'alcali
— jaune soleil.	2 —	—
— crocéine brillante M. . . .	2 —	—
— rouge congo.	2 —	—
— noir diamine BO.	2 —	—

La composition de ces combinaisons résulte d'une part des volumes respectifs des solutions titrées de fuchsine et de ces colorants acides purs nécessaires pour avoir une précipitation complète; d'autre part, du poids total des combinaisons recueillies. Enfin, la composition d'une d'entre elles, le jaune solide A, avec la fuchsine, a été confirmée par l'analyse centésimale.

COMBINAISON DE JAUNE SOLIDE A ET DE FUCHSINE

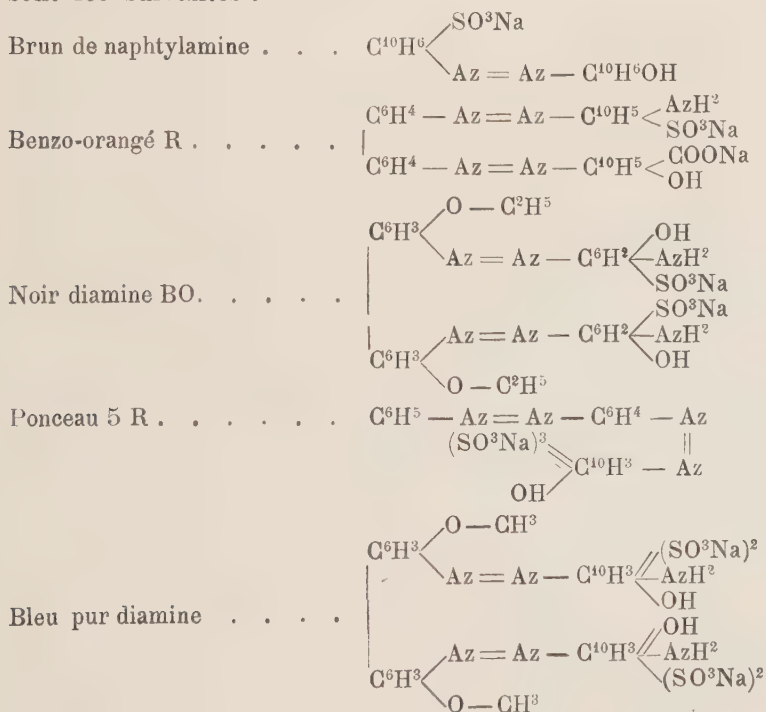
	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de jaune solide A et 2 mol. de fuchsine.
C %	64.72	65.00
H %	5.44	5.20
Az %	13.42	13.12
S %	6.39	6.66

On voit donc que, dans ces combinaisons, de même que dans les précédentes, on peut obtenir deux combinaisons différentes avec la fuchsine, lorsque les matières colorantes réagissantes renferment un ou plusieurs groupes oxhydriles, *pourvu que ces groupes soient substitués dans un noyau différent de celui renfermant le ou les groupements sulfoniques.*

Dans les premières de ces combinaisons, le nombre de molécules de fuchsine correspond au nombre de groupes sulfoniques; dans les autres, il n'y a qu'une molécule de fuchsine de plus, quel que soit le nombre d'oxhydriles substitués dans le noyau différent de celui renfermant l'oxhydrile.

d) *Influence du nombre de groupes sulfoniques pour des colorants acides de constitution notablement différente.*

Les matières colorantes qui ont été combinées à la fuchsine sont les suivantes :



La composition de ces combinaisons déterminée comme celle des précédentes, et en outre, pour le benzo-orangé R, par le dosage de l'acide coloré, en dissolvant la fuchsine contenue dans la combinaison par l'acide chlorhydrique étendu, m'a donné les résultats suivants, déjà cités pour le brun de naphtylamine et le noir diamine BO.

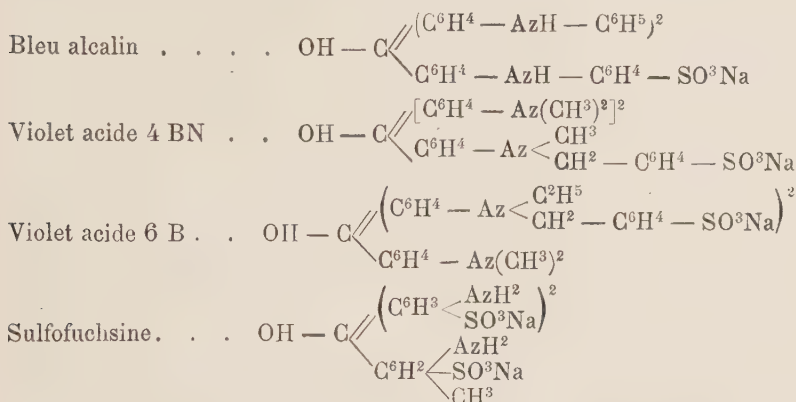
COLORANTS combinés avec la fuchsine.	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combinaison pour 1 mol. de colorant renfermant juste la quantité d'alcali nécessaire pour saturer les groupes sulfoniques	Nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combinaison pour 1 mol. de fuchsine renfermant un excès d'alcali.
1 mol. brun de naphtylamine. . .	1 mol. de fuchsine.	2 mol. de fuchsine.
— benzo-orangé R	2 —	3 —
— noir diamine BO	2 —	Même combinaison quesans excès d'alcali
— ponceau 5 R	3 —	<i>Idem.</i>
— bleu diamine	4 —	<i>Idem.</i>

Ces résultats montrent que si le groupe oxhydrile ne peut pas être salifié en présence du groupe sulfonique, quand on n'ajoute pas une quantité d'alcali suffisante pour saturer à la fois les groupes $\text{SO}^{\circ}\text{H}$ et OH , il n'en est pas de même du groupe carboxyle qui paraît se salifier sans l'excès d'alcali. De plus, on voit comme précédemment que la fuschine ne se fixe en présence de l'alcali sur l'oxhydrile que s'il est substitué dans un autre noyau que celui renfermant le groupe sulfonique. Enfin, plusieurs groupes oxhydrides semblent se comporter, au point de vue de la salification par la fuchsine, comme un seul groupe oxhydrile.

II. — DÉRIVÉS SULFOCONJUGUÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE (GROUPE DE LA ROSANILINE).

J'ai choisi des matières colorantes de constitutions notablement différentes les unes des autres, renfermant un nombre

croissant de groupes sulfoniques substitués, afin d'établir si, comme dans la plupart des matières colorantes azoïques, c'est du nombre de groupes sulfoniques que dépend le nombre de molécules de fuchsine qui entre dans la combinaison. Voici les couleurs qui ont été combinées à la fuchsine.



Les quantités respectives des solutions de matières colorantes pures nécessaires pour avoir une précipitation complète d'une part, le poids total de combinaison recueillie d'autre part, montrent que :

- 1 mol. de bleu alcalin se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de violet acide 4 BN se combine à 2 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de violet acide 6 B se combine à 3 mol. de fuchsine.
- 1 mol. de sulfofuchsine se combine à 4 mol. de fuchsine.

Ces résultats ont été confirmés par la détermination de la composition de l'une d'elles, le bleu alcalin, qui à l'analyse, a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de bleu alcalin et 1 mol. de fuchsine.
C %	75.38	75.00
H %	5.80	5.60
Az %	3.65	3.44

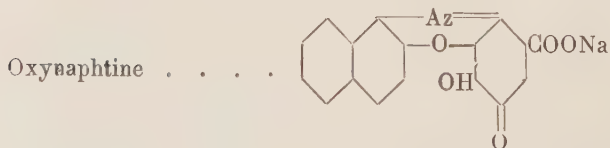
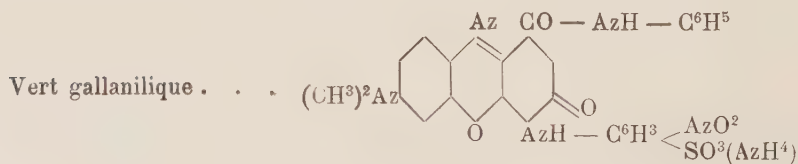
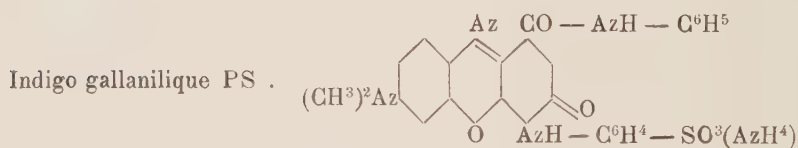
En résumé, on voit que dans ces combinaisons ce sont uniquement les groupes sulfoniques qui paraissent prendre part à la salification; la présence des autres groupements ne semble pas avoir une influence sur le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent à une molécule de colorant acide, et la combinaison ayant toujours lieu à raison d'une molécule de fuchsine pour un groupe sulfonique.

III. — DÉRIVÉS SULFONIQUES OU CARBOXYLÉS DES COULEURS DÉRIVÉS DE LA QUINONE IMIDE

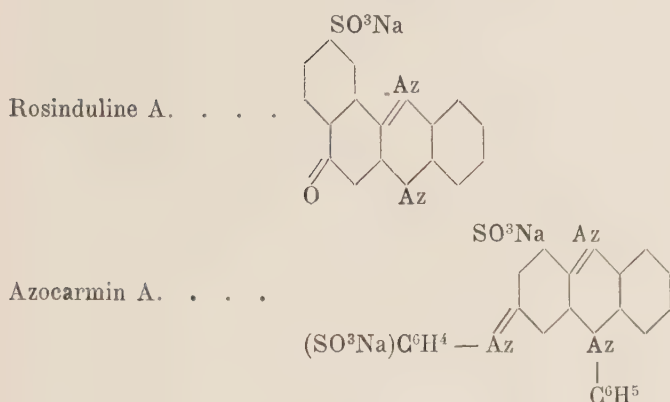
C'est dans le groupe des oxazones et des safranines que j'ai choisi ces colorants.

Ceux dont j'ai étudié les combinaisons avec la fuchsine sont les suivantes :

Oxazones.



Azines safranines.



Voici la composition des combinaisons que forment ces matières colorantes avec la fuchsine.

- 1 mol. d'indigo gallanilique se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. vert gallanilique se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. oxynaphtine se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. rosinduline A se combine à 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. azocarmin A se combine à 2 mol. de fuchsine.

C'est de la quantité respective des solutions titrées des colorants employés d'une part, et du poids de combinaison recueillie d'autre part, que la composition de ces combinaisons a été déduite.

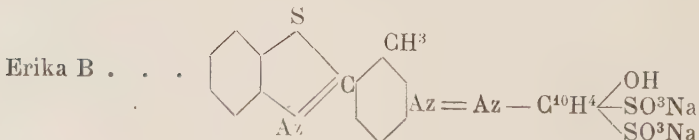
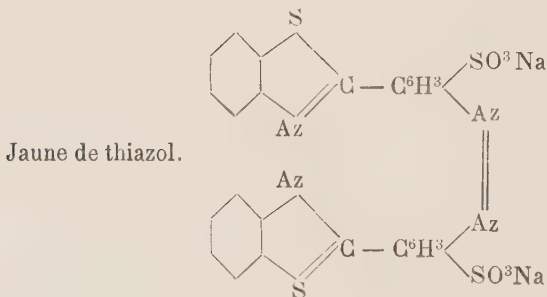
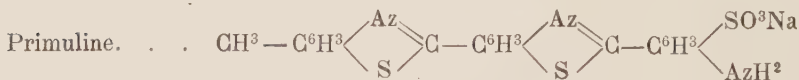
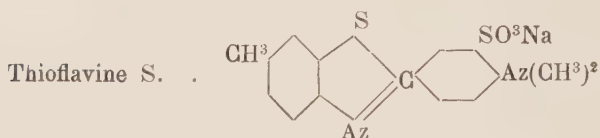
On voit donc que dans les deux oxazones sulfonées que nous avons étudiées, c'est du nombre de groupements SO^3H que paraît dépendre le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide, les fonctions basiques substituées dans la molécule n'empêchant pas la salification du groupe SO^3H . De plus, une substitution nitrée faite dans le même noyau que celui renfermant le groupe SO^3H ne modifie pas le pouvoir salifiant puisque c'est toujours une seule molécule de fuchsine qui se combine.

Dans le cas de l'oxynaphtine, il n'y a pas de groupe sulfonique mais un carboxyle et un oxyhydrile. C'est encore une seule molécule de fuchsine qui se combine au colorant acide.

Avec les safranines également, c'est le nombre de groupes sulfoniques substitués dans la molécule de colorant qui détermine le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide, puisque la *rosinduline A* qui ne renferme qu'un SO^3H fixe une molécule de fuchsine, et l'*azocarmin A* qui renferme 2 SO^3H en fixe deux.

IV. — DÉRIVÉS THIAZOLIQUES ET AZOTHIAZOLIQUES SULFONÉS.

Les matières colorantes dérivées des bases thiazoliques rendues acides par sulfonation, dont nous avons étudié les combinaisons avec la fuchsine, sont les suivantes :



Ces matières colorantes donnent avec la fuchsine des combinaisons renfermant respectivement les proportions suivantes de colorant acide et de colorant basique :

- 1 mol. thioflavine S pour 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. primuline pour 1 mol. de fuchsine.
- 1 mol. jaune thiazol pour 2 mol. de fuchsine.
- 1 mol. erika B pour 2 mol. de fuchsine.

Ces compositions résultent des volumes respectifs des solutions titrées des colorants purs nécessaires pour avoir une précipitation complète ainsi que du poids total de combinaison obtenu. En outre, le dosage des quantités de colorant acide que renferment les combinaisons de primuline, jaune de thiazol et erika B, en enlevant la fuchsine par lavage à l'eau chlorhydrique, a confirmé ces résultats.

Enfin un dosage de soufre a été fait dans la combinaison de thioflavine S et de fuchsine.

	Trouvé.	Calculé pour 1 mol. de thioflavine S et 1 mol. de fuchsine.
Soufre	9.44	9.86

On voit donc que, dans toutes ces combinaisons des bases thiazoliques avec la fuchsine, c'est exclusivement du nombre de groupes sulfoniques substitués que dépend le nombre de molécules de fuchsine qui se combinent au colorant acide, sans que les autres groupements basiques semblent avoir d'influence.

CONCLUSIONS.

En résumé, l'étude de la composition des combinaisons des matières colorantes avec la fuchsine nous conduit vraisemblablement aux conclusions suivantes :

1° Parmi les couleurs acides à chromophore acide renforcé ou atténué par substitution de groupements basiques ou

acides, les matières colorantes *nitrées*, les couleurs dérivées des *quinones oximes*, les *oxycétones* et les *oxyquinones* paraissent se combiner avec la fuchsine en proportion équimoléculaire, quel que soit, pour les premières, le nombre de groupes AzO^2 ou OH substitués dans la molécule, pour les secondes le nombre de groupes quinone-oxime, et pour les oxycétones, ainsi que pour les oxyquinones, le nombre d'oxhydriles.

En outre, dans les dérivés nitrés, la présence du groupe SO^3H paraît ne pas détruire le pouvoir salifiant de l'oxhydrile pour la fuchsine, mais le renforcer, puisque nous avons vu que le jaune naphтол S se combine à deux molécules de fuchsine. Par contre, dans les oxyquinones, le groupe sulfonique semble détruire le pouvoir salifiant des oxhydriles, puisque l'alizarine S ne se combine qu'à une molécule de fuchsine.

Les dérivés du triphénylméthane du type de l'acide rosolique se combinent également avec la fuchsine en proportions équimoléculaires, dans le cas où il n'y a que des substitutions hydroxylées. S'il y a en même temps que ces dernières des substitutions carboxylées, c'est du nombre de ces groupes COOH que paraît dépendre le nombre de molécules de fuchsine entrant dans la combinaison.

Avec les *phtaléïnes*, les combinaisons semblent se former à raison de deux molécules de fuchsine pour une de phtaléïne, que celle-ci présente ou non des substitutions bromées ou iodées.

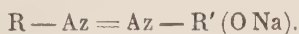
2° Parmi les couleurs acides à chromophore basique rendues acides par substitution de groupements acides, telles que les couleurs azoïques sulfonées, les dérivés sulfoconjugués du triphénylméthane, les dérivés sulfoniques ou carboxylés de la quinone imide et les dérivés thiazoliques et azothiazoliques sulfonés, le nombre de molécules de fuchsine qui entrent dans la combinaison paraît dépendre uniquement du nombre de groupes sulfoniques que renferme la couleur.

Dans les dérivés azoïques sulfonés renfermant des oxhydriles, on peut, en dehors de la combinaison résultant de la salification des groupes sulfoniques, en obtenir une deuxième renfermant une molécule de fuchsine de plus, qu'il y ait un seul ou plusieurs groupes oxhydriles, pourvu que, d'une part, on ait ajouté une quantité d'alcali suffisante pour les salifier, d'autre part qu'ils se trouvent substitués dans un noyau différent de celui renfermant les groupes SO^3H .

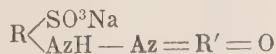
La nécessité d'ajouter de l'alcali à la matière colorante pour que l'oxhydrile réagisse pourrait s'expliquer en admettant que le groupe OH ne peut pas réagir sur la fuchsine, car HCl mis en liberté décomposerait la combinaison, tandis qu'à l'état de sel de sodium, l'acide chlorhydrique serait neutralisé et la rosaniline libre réagirait sur l'acide de la matière colorante. On peut encore rapprocher ces résultats des hypothèses de Farmer et Hantzsch¹ sur la constitution des composés oxyazoïques. Ces auteurs admettent que les oxyazoïques possèdent la forme quinonique générale suivante :



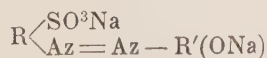
tandis que leurs sels sont des dérivés phénoliques de la forme



Les colorants oxyazoïques sulfoconjugués réagissant sur une molécule de fuchsine salifieraient donc seulement le groupe SO^3H , tandis qu'en présence de l'alcali, 2 molécules se fixeraient, parce que dans le premier cas le composé oxyazoïque répond à la formule générale :



tandis que dans le deuxième cette formule devient :



¹ *Berichte*. t. XXXII, p. 3089; 1899.

CHAPITRE II

THERMOCHIMIE DES COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES AVEC LA FUCHSINE

J'ai cherché à faire ressortir les relations pouvant exister entre la composition des combinaisons des colorants acides avec la fuchsine et les phénomènes thermiques susceptibles de se produire dans la formation de ces combinaisons.

Afin de pouvoir comparer entre eux les divers groupements à caractère acide substitués isolément ou en même temps que d'autres groupes acides dans une molécule aromatique, ainsi que pour établir l'influence des groupes basiques sur ces groupes acides, j'ai comparé les quantités de chaleur dégagées avec la soude par exemple, par un certain nombre de composés types déjà expérimentés en complétant les lacunes par des déterminations calorimétriques que j'ai faites dans les conditions habituelles.

Comparaison des chaleurs dégagées par les dérivés monosulfonique, monocarboxylé et monohydroxylé du benzène avec la soude.

Si l'on compare entre elles ces chaleurs, on voit que :

Une molécule d'acide benzène monosulfonique $C^6H^5 - SO^3H$ dégage 13 cal. 6 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

Une molécule d'acide benzoïque $C^6H^5 - COOH$ dégage 13 cal. 5 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

Une molécule de phénol $C^6H^5 - OH$ dégage 7 cal. 9 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

On voit donc que les groupes SO^3H et $COOH$ substitués dans un même noyau aromatique dégagent en présence de la soude sensiblement la même quantité de chaleur, tandis que le composé résultant de la substitution du groupe oxhydrile, a une chaleur de combinaison avec la soude bien inférieure.

Il est intéressant de rapprocher la chaleur de combinaison du phénol avec la soude de celle de l'aniline avec l'acide chlorhydrique.

Une molécule d'aniline $C^6H^5 - AzH^2$ dégage 7 cal. 4 avec 1 molécule d'acide chlorhydrique (Thomson, Louguinine).

On voit donc que, substitués isolément, les groupes phénoliques et aminés ont des propriétés salifiantes à peu près comparables.

Il n'en est pourtant plus de même lorsque ces deux groupements sont substitués à la fois dans un même noyau, et, dans ce cas, c'est la propriété basique du groupe AzH^2 qui l'emporte sur la fonction acide de l'oxhydrile.

En effet, j'ai déterminé la chaleur de combinaison du para-midophénol, d'une part avec la soude, d'autre part avec l'acide chlorhydrique. Voici les résultats trouvés :

Une molécule de paramidophénol dégage 1 cal. 01 avec 1 molécule de soude.

Une molécule de paramidophénol dégage 1 cal. 90 avec 1 molécule d'acide chlorhydrique.

Il n'est donc pas étonnant d'après cela, que certaines matières colorantes renfermant plusieurs oxhydriles comme la *phosphine nouvelle*, aient des propriétés basiques très nettes grâce à la présence, d'une part, du groupe $Az = Az$, d'autre part d'un groupe aminogène substitué.

Influence du noyau aromatique pour un même groupe acide.

La nature du noyau aromatique dans lequel sont faites les substitutions a une influence très marquée sur la chaleur de combinaison du composé à fonction acide avec les alcalis.

Dans le noyau benzénique, la fonction acide paraît beaucoup plus énergique que dans le noyau naphthalique.

Ainsi 1 molécule d' α naphtol dégage 2 cal. 8 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

1 molécule de β naphtol dégage 2 cal. 2 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

Tandis que dans les mêmes conditions :

Le phénol dégage 7 cal. 9.

Le crésol dégage 7 cal. 7.

Influence du groupe AzO^2 sur les groupes acides et basiques.

Le groupe AzO^2 paraît atténuer la fonction acide lorsqu'il est substitué dans un composé aromatique renfermant un carboxyle, il l'augmente au contraire lorsqu'il est en présence de groupes oxhydrides, et l'augmentation est d'autant plus marquée qu'il y a un plus grand nombre de groupes AzO^2 .

Ainsi l'acide benzoïque $C^6H^5 - COOH$ dégage avec la soude (1 mol. pour 1 mol.) 13 cal. 8.

L'acide nitrobenzoïque $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow AzO^2 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ dégage avec la soude (1 mol. pour 1 mol.) 12 cal. 8 ⁽¹⁾.

¹ Nous n'avons pu trouver auquel des trois acides nitrobenzoïques ce nombre se rapportait ; néanmoins, comme il n'y a que de faibles différences entre les divers isomères, ce renseignement importe peu. Ce résultat nous ayant paru curieux *a priori*, étant donné celui que l'on obtient avec les phénols, nous avons répété des expériences comparatives avec les acides benzoïques et O. nitrobenzoïque. Les résultats trouvés pour les chaleurs de combinaison de ces corps avec la soude

Le phénol $C^6H^5 - OH$ dégage avec la soude (1 mol. pour 1 mol.) 7 cal. 9 (Berthelot).

L'O. nitrophénol $C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 \\ OH \end{cases}$ dégage avec la soude (1 mol. pour 1 mol.) 9 cal. 3 (Berthelot).

Le trinitrophénol (acide picrique) $C^6H^2 \begin{cases} (AzO^2)^3 \\ OH \end{cases}$ dégage avec la soude (1 mol. pour 1 mol) 13 cal. 7 (Berthelot).

En augmentant le nombre de substitutions nitrées dans le phénol, on arrive donc à obtenir un composé acide dégageant plus de chaleur avec la soude que l'acide benzoïque.

Dans le cas où le groupement AzO^2 est substitué concurremment au groupe AzH^2 , la fonction basique est notablement atténuée :

Ainsi l'aniline $C^6H^5 - AzH^2$ dégage avec l'acide chlorhydrique 7 cal. 4 (Louguinine).

La paranitraniline $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 (1) \\ AzO^2 (4) \end{cases}$ dégage avec l'acide chlorhydrique 1 cal. 8 (Louguinine).

Influence des divers groupes acides sur le groupe aminogène.

a) *Groupe SO^3H .* — Si le groupe AzO^2 ne fait qu'atténuer la fonction basique de l'aminogène, le groupe SO^3H l'annule à peu près complètement.

J'ai déterminé comparativement les chaleurs de combinaison des anilines para- et métasulfoniques, afin d'étudier l'influence respective des groupes SO^3H et AzH^2 lorsqu'ils se trouvent dans des positions différentes l'un par rapport à l'autre.

ont été sensiblement les mêmes, soit 13 cal. 3, mais en raison de leur faible solubilité dans l'eau, et par suite de la petite quantité de substance que l'on a été obligé d'employer, de faibles différences ont pu passer inaperçues.

Voici les résultats que j'ai trouvés :

1 molécule d'acide parasulfanilique $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 (1) \\ SO^3H (4) \end{cases}$ dégage avec 1 mol.
de soude 5 cal. 6.

1 molécule d'acide métasulfanilique $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 (1) \\ SO^3H (3) \end{cases}$ dégage avec 1 mol.
de soude 4 cal. 03.

J'ai essayé de combiner l'acide parasulfanilique avec une molécule d'acide chlorhydrique et j'ai obtenu un très faible dégagement de chaleur, 0 cal. 4.

On voit donc que, parmi ces deux isomères, c'est dans le composé para-, où le groupe AzH^2 est le plus éloigné du groupe SO^3H , que ce dernier conserve le caractère acide le plus marqué et que l'influence du groupe basique se fait le plus nettement sentir, ce qui est assez rationnel.

b) *Groupe COOH.* — Ce groupe atténue moins fortement la fonction aminogène que les groupes AzO^2 ou SO^3H .

Ainsi l'acide aminobenzoïque $C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ COOH \end{cases}$ dégage avec la soude
9 cal. 3 (Louguinine), tandis qu'il dégage avec l'acide chlorhydrique
2 cal. 8 (Louguinine).

c) *Groupe OH.* — J'ai montré plus haut que le groupe oxhydre substitué concurremment au groupe aminogène dans un noyau benzénique possédait des propriétés salifiantes notablement plus faibles que celles du groupe aminogène.

Influence des groupes acides entre eux.

Si l'on compare entre eux les dérivés de bisubstitution du benzène renfermant deux groupes acides, on voit que la chaleur de combinaison du composé avec une seule molécule de soude

est toujours voisine de celle du composé ne renfermant qu'une seule de ces substitutions et correspondant à celle qui dégage le plus de chaleur. Avec deux molécules de soude, la chaleur de combinaison du composé est toujours plus élevée.

Dans ce dernier cas, les isomères ortho-, méta- et para- ne dégagent pas les mêmes quantités de chaleur, et ce sont les dérivés ortho- qui en dégagent le moins, probablement parce que les deux groupes acides sont plus rapprochés l'un de l'autre que dans les dérivés méta- et para-.

Ainsi nous avons vu :

Qu'une molécule d'acide benzoïque $C^6H^5 - COOH$ dégage avec 1 mol. de soude 13 cal. 5 (Berthelot); tandis qu'une molécule d'acide orthophtalique $C^6H^4 \begin{cases} COOH (1) \\ COOH (2) \end{cases}$ dégage avec 1 mol. de soude 14 cal. 7 (Berthelot), et qu'une molécule d'acide orthophtalique $C^6H^4 \begin{cases} COOH (1) \\ COOH (2) \end{cases}$ dégage avec 2 mol. de soude 27 cal. 3 (Berthelot).

Les trois acides oxhybenzoïques dégagent avec la soude respectivement les quantités de chaleur suivantes :

Acide orthoxybenzoïque		
$C^6H^4 \begin{cases} OH (1) \\ COOH (2) \end{cases}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec 1 molécule de soude 12 cal. 9} \\ \text{Avec 2 molécule de soude 13 cal. 7} \end{array} \right.$	(B)
Acide métaoxybenzoïque		
$C^6H^4 \begin{cases} OH (1) \\ COOH (3) \end{cases}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec 1 molécule de soude 12 cal. 8} \\ \text{Avec 2 molécules de soude 21 cal. 7} \end{array} \right.$	(B)
Acide paraoxybenzoïque		
$C^6H^4 \begin{cases} OH (1) \\ COOH (4) \end{cases}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec 1 molécule de soude 13 cal.} \\ \text{Avec 2 molécules de soude 23 cal. 3} \end{array} \right.$	(B)

Le groupe oxhydrile substitué concurremment au groupe carboxyle tend donc plutôt à atténuer le caractère monobasique de cette fonction, puisque les trois acides oxybenzoïques déga-

gent moins de chaleur que l'acide benzoïque avec une seule molécule de soude.

Par contre, avec deux molécules de soude, on voit que l'action de l'oxhydrile se fait très nettement sentir, sauf pourtant avec le dérivé ortho-, qui ne dégage pas sensiblement plus de chaleur avec deux molécules de soude, que l'acide benzoïque avec une seule molécule.

Des conclusions à peu près analogues peuvent être tirées de l'examen des chaleurs de combinaisons des trois dioxybenzènes



En effet :

L'orthodioxybenzène dégage avec	{	1 molécule de soude 6 cal. 3	(B)
		2 molécules de soude 7 cal. 2	
Le métadioxybenzène dégage avec	{	1 molécule de soude 8 cal. 2	(B)
		2 molécules de soude 15 cal. 6	
Le paradioxybenzène dégage avec	{	1 molécule de soude 8 cal. 7	(B)
		2 molécules de soude 14 cal. 4	

Le phénol dégageant 7 cal. 9 on voit donc :

Que l'orthodioxybenzène seul dégage moins de chaleur que le phénol, qu'on l'additionne d'une ou de deux molécules de soude, les deux autres isomères, même avec une seule molécule de soude, dégageant plus de chaleur que le phénol.

Avec les phénols sulfoniques, on doit également arriver aux mêmes conclusions qu'avec les dioxyphénols ou les phénols carboxylés.

Nous avons, en effet, déterminé les chaleurs de combinaison d'un des trois isomères, le dérivé para-, avec la soude, et avons trouvé :

Que le phénol parasulfonique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{SO}^3\text{H} & (4) \end{cases}$ dégage avec 1 mol. de soude 13 cal. 42, et qu'il dégage avec 2 mol. de soude 22 cal. 42.

Or, le benzène monosulfonique, qui a une chaleur de combi-

naison avec la soude supérieure à celle du benzène monoxhydrilé, dégage 13 cal. 6, soit sensiblement la même quantité que le phénol parasulfonique avec une molécule de soude.

Dans l'examen des chaleurs de combinaison des phénols triatomiques avec la soude, on arrive à des conclusions analogues à celles que l'on tire pour les phénols diatomiques. En effet, si nous prenons deux isomères, le Pyrogallol et la Phloroglucine nous voyons que :

Le pyrogallol .	$C^6H^3 \begin{cases} OH (1) \\ OH (2) \\ OH (3) \end{cases}$	dégage avec 1 mol. de soude	6 cal.4 (B)
—	—	2	12 cal.8 (B)
—	—	3	13 cal.8 (B)
La phloroglucine	$C^6H^3 \begin{cases} OH (1) \\ OH (3) \\ OH (5) \end{cases}$	dégage avec 1 mol. de soude	8 cal.3 (B)
—	—	2	16 cal.6 (B)
—	—	3	18 cal.3 (B)

On voit donc que la première molécule de soude dégage avec le pyrogallol et la phloroglucine une quantité de chaleur voisine de celle que donne le phénol, mais qu'avec la deuxième molécule cette quantité de chaleur est à peu près double. Quant à la troisième molécule, elle ne donne qu'une assez faible augmentation sur la deuxième, notablement plus faible dans le pyrogallol que dans la phloroglucine, probablement à cause du voisinage des oxhydriles.

On peut admettre, d'après ce que nous avons vu jusqu'ici, que la deuxième molécule agit sur le pyrogallol, d'abord sur l'oxhydrile en méta- par rapport au premier, ce qui donne lieu à une augmentation très notable de chaleur, puis ensuite sur l'oxhydrile voisin à la fois des deux premiers, ce qui serait l'interprétation de la très faible augmentation de la troisième molécule sur la première. Dans l'acide gallique $C^6H^2 \begin{cases} COOH \\ \diagdown \\ (OH)^3 \end{cases}$ on voit encore la première molécule de soude se combiner en

dégageant autant de chaleur que le dérivé monosubstitué par un groupe carboxyle, c'est-à-dire celui dégageant le plus de chaleur.

En effet, l'acide gallique dégage 13 cal. 1 avec 1 molécule de soude (Berthelot), tandis que l'acide benzoïque dégage 13 cal. 5 avec 1 molécule de soude (Berthelot).

Avec deux et trois molécules de soude, l'acide gallique dégage respectivement 20 cal. 4 et 26 cal. 4.

COMBINAISONS DES MATIÈRES COLORANTES ACIDES AVEC LA FUCHSINE

Ces combinaisons n'ont pu, en raison du poids moléculaire de leurs constituants, d'une part, et de la faible solubilité dans l'eau de ceux-ci, d'autre part, être formées qu'avec de très petites quantités de substance.

Les élévations de température observées dans ces expériences ont donc été très faibles; aussi les résultats que nous donnons ont-ils plutôt une valeur comparative qu'une signification exacte pour chaque matière colorante.

MODE OPÉRATOIRE. — La solution de fuchsine qui a été employée dans toutes ces expériences renfermait 4 gr. 095 de fuchsine cristallisée pure ($C^{20}H^{20}N^3Cl + 4H^2O$) par litre, c'est-à-dire un centième de molécule.

300 centimètres cubes de cette solution ont été mélangés dans le calorimètre avec 300 centimètres cubes de solution de matière colorante acide renfermant également 1/100^e de molécule de substance pure dans un litre d'eau, lorsqu'on a fait réagir une molécule de fuchsine sur une molécule de matière colorante acide.

On a employé 150 centimètres cubes de cette dernière solution au lieu de 300 centimètres cubes, pour étudier la chaleur de combinaison d'une molécule de colorant acide avec deux

molécules de fuchsine, et enfin 75 centimètres cubes seulement dans le cas où l'on voulait mesurer la chaleur dégagée avec 3 molécules de fuchsine.

Calculs. — Soit P l'équivalent en eau du système, E l'élévation de température.

Pour avoir le nombre de calories dégagées par une combinaison se faisant molécule à molécule, il suffira de multiplier $P \times E$ par $\frac{1000}{3}$ et respectivement par $\frac{2000}{3}$ et $\frac{3000}{3}$ si la combinaison se fait par réaction d'une molécule de colorant acide sur 2 et 3 molécules de fuchsine.

J'ai d'abord examiné comparativement la chaleur de combinaison de quelques matières colorantes acides, nitrées par exemple, avec la soude d'une part et la fuchsine d'autre part, afin de voir si les chaleurs de combinaison avec cette dernière sont très notablement inférieures à celles obtenues avec la soude. J'ai choisi l'orthonitrophénol et l'acide picrique que j'ai fait réagir à l'état de sel de sodium sur la fuchsine.

J'ai cherché à expliquer ou plutôt à confirmer par des phénomènes thermiques les différences de composition qu'ont présentées entre elles les combinaisons des colorants acides des diverses classes avec la fuchsine.

1° DÉRIVÉS NITRÉS. — J'ai montré plus haut que le groupe AzO^2 substitué concurremment au groupe OH renforçait la fonction acide de ce dernier aussi bien dans la combinaison du dérivé nitré avec la soude qu'avec une matière colorante basique telle que la fuchsine.

J'ai examiné d'autre part si les chaleurs de combinaison des nitrophénols avec la fuchsine concordaient avec la composition de ces combinaisons dans le cas des phénols polyatomiques. Nous avons, en effet, trouvé que, malgré qu'un nitrophénol tel

que la mononitrorésorcine renferme deux oxhydriles, il ne se combine qu'avec une molécule de fuchsine. Pour contrôler ce résultat dans une certaine mesure par des déterminations thermiques, j'ai fait réagir dans le calorimètre sur une molécule de mononitrorésorcinate de sodium successivement une et deux molécules de fuchsine. Je n'ai observé dans le premier cas qu'un très faible dégagement de chaleur et n'ai pas constaté d'augmentation sensible dans le deuxième cas.

$$E = 0^{\circ}0125, \text{ soit } 2 \text{ cal. } 52.$$

COULEURS OXYCÉTONIQUES. — Comme nous avons constaté expérimentalement que les oxycétones, bien que renfermant plusieurs groupes oxhydriles ne donnaient avec la fuchsine que des combinaisons équimoléculaires, nous avons examiné si ce résultat d'expérience était confirmé par des déterminations thermiques.

J'ai trouvé, en effet, que le jaune d'alizarine A à l'état de sel de sodium donnait le même dégagement de chaleur, que l'on fasse réagir sur ce colorant une ou deux molécules de fuchsine.

$$\text{L'élévation de température } E = 0^{\circ}03, \text{ soit } 6 \text{ cal. } 05$$

La combinaison paraît donc ne se faire que molécule à molécule.

PHTALÉINES. — Nous avons vu que les combinaisons des phtaléines avec la fuchsine avaient lieu à raison d'une molécule de colorant acide pour deux molécules de fuchsine. Afin de voir si la composition de ces combinaisons est confirmée par les déterminations thermiques, j'ai fait réagir sur une molécule de phtaléine à l'état de sel de sodium successivement une puis deux molécules de fuchsine.

J'ai trouvé que dans le deuxième cas, la chaleur de combi-

naison était juste le double de la première, ce qui prouve ou bien que dans la combinaison le colorant basique en défaut (une molécule pour une molécule) se fixe à la fois sur le carboxyle et l'oxhydrile, ou bien que, dans ce cas particulier, les chaleurs dégagées par l'oxhydrile avec la fuchsine, et par le carboxyle sont les mêmes. La phtaléine expérimentée a été l'*uranine*. J'ai trouvé :

Élévation de température $E = 0.025$, soit 10 cal. 09 pour 2 molécules fuchsine avec 1 molécule uranine.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE. — Dans les combinaisons de la fuchsine avec les couleurs dérivées de l'acide rosolique, j'ai montré qu'un seul oxhydrile se salifiait ; par contre, dans les dérivés carboxylés, le nombre de molécules de fuchsine qui se fixe correspond au nombre de groupes carboxyles. Ainsi, le *violet au chrome*, qui renferme trois carboxyles, fixe trois molécules de fuchsine.

Afin de confirmer dans une certaine mesure ces résultats par des déterminations thermochimiques, j'ai comparé les chaleurs de combinaison de l'*acide pararosolique* et du *violet au chrome* avec la fuchsine. J'ai constaté, d'une part, qu'avec l'acide pararosolique, la chaleur de combinaison était la même lorsqu'on faisait réagir une molécule de colorant acide sur une ou deux molécules de fuchsine ; par contre, l'élévation de température que l'on constate avec un tiers de molécule de violet au chrome et une molécule de fuchsine est la même que celle que l'on obtient avec une molécule d'acide pararosolique et une molécule de fuchsine, ainsi qu'avec une molécule de violet au chrome et une molécule de fuchsine. La chaleur dégagée par une molécule de violet au chrome et trois molécules de fuchsine est donc trois fois plus grande que dans les deux autres cas. Dans toutes les expériences relatives à l'acide rosolique et ses dérivés réagissant sur la fuchsine, j'ai trouvé en opérant

comme je viens de l'indiquer des élévations de température de 0° 02, ce qui correspond à :

4 cal. 036 dans le cas de l'acide rosolique, et à 12 cal. 1 dans le cas du violet au chrome.

Oxyquinones. — Dans la classe des oxyquinones, j'ai montré que, malgré la présence de plusieurs oxhydriles ou de substitutions telles que AzO^2 ou SO^3H , les combinaisons avec la fuchsine se faisaient toujours en proportions équimoléculaires.

Afin de voir si les phénomènes thermiques concordaient avec ces résultats, j'ai déterminé les chaleurs de combinaison comparatives de l'alizarine et de la nitroalizarine avec une et deux molécules de fuchsine. J'ai fait réagir ces colorants à l'état de sel de sodium.

J'ai trouvé :

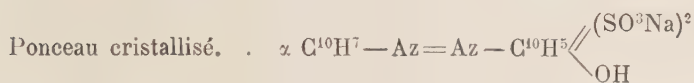
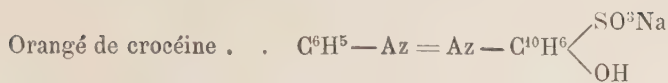
Pour 1 molécule d'alizarine réagissant sur 1 ou 2 molécules de fuchsine, 6 cal. 05,

Et pour 1 molécule de nitroalizarine dans les mêmes conditions, 7 cal. 06.

La chaleur dégagée par la deuxième molécule de fuchsine dans les deux cas n'est pas appréciable, ce qui confirme la composition trouvée pour ces combinaisons.

DÉRIVÉS AZOÏQUES SULFONIQUES. — a) *Influence du nombre de groupes sulfoniques.* — Comme j'ai montré que les composés azoïques sulfoniques donnent avec la fuchsine des combinaisons renfermant pour une molécule de composé azoïque un nombre de molécules de fuchsine correspondant au nombre de groupes sulfoniques, j'ai examiné les chaleurs de combinaison de composés azoïques sulfoniques de constitution comparable renfermant un et deux groupes SO^3H .

Les colorants qui ont été expérimentés sont les suivants :

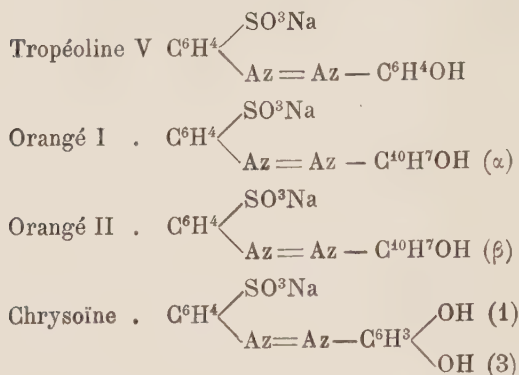


Avec l'orangé de crocéine, l'élévation de température observée a été de 0°04, en faisant réagir des quantités correspondantes à une molécule d'orangé de crocéine pour une ou deux molécules de fuchsine, et 0°06 en faisant réagir des quantités correspondant à une molécule de ponceau cristallisé pour deux molécules de fuchsine et seulement la moitié de ce nombre pour des quantités équimoléculaires. Les quantités de chaleur correspondantes sont de 8 cal. 073 pour l'orangé crocéine et de 12 cal. 1 pour le ponceau cristallisé.

b) *Influence du nombre d'oxhydriles.* — J'ai recherché si le renforcement de la fonction acide sulfonique par substitution d'un ou de plusieurs groupes oxhydriles (que nous avons vus être sans action sur le nombre de molécules de fuchsine susceptible de se combiner au dérivé azoïque sulfonique, lorsque les oxhydriles étaient substitués dans le même noyau que le groupe SO^3H), pouvait être mis en évidence par l'observation des phénomènes thermiques.

Dans ce but, j'ai déterminé comparativement les chaleurs de combinaison avec la fuchsine de matières colorantes oxyazoïques sulfoniques ayant des groupes oxhydriles dans le même noyau que celui où est substitué le groupe SO^3H et d'autres dans des noyaux différents.

L'orangé de crocéine cité plus haut étant pris comme type des oxyazoïques sulfonés renfermant l'oxhydrile et le groupe sulfonique dans le même noyau, j'ai expérimenté les colorants suivants qui renferment les oxhydriles dans un noyau différent de celui où est substitué le groupe SO^3H :



J'ai montré que ces matières colorantes qui, dans les conditions habituelles donnent avec la fuchsine des combinaisons équimoléculaires peuvent former avec ce colorant basique une deuxième combinaison renfermant pour une molécule de colorant acide deux molécules de fuchsine, lorsqu'on les additionnait préalablement d'une très faible quantité d'alcali, suffisante pour salifier les groupes oxhydriles.

Afin de voir si les réactions thermiques confirment dans une certaine mesure ces résultats, j'ai d'abord fait réagir dans le calorimètre, sur la fuchsine, ces colorants acides sans addition d'alcali, en proportion correspondant à une molécule de colorant acide, pour une, puis deux molécules de colorant basique.

Les élévations de température trouvées dans les deux cas ont été les mêmes avec les quatre colorants, soit 0°04, ce qui correspond à 8 cal. 07.

Par contre, après avoir préalablement additionné ces matières colorantes de la petite quantité d'alcali juste nécessaire pour saturer les groupes oxhydriles, l'élévation de température constatée avec une molécule de chacun de ces colorants acides pour deux molécules de fuchsine, a été la même pour tous, soit 0°05, ce qui correspond à 10 calories.

CONCLUSIONS

Il ressort de l'étude précédente que nous connaissons maintenant la valeur thermochimique relative des divers groupes acides seuls, en présence les uns des autres ou substitués concurremment à des groupements basiques. On peut, en effet, conclure des chaleurs de combinaison avec la soude, dont nous avons parlé :

1° Que les groupes sulfoniques et carboxyliques paraissent avoir des valeurs acides comparables, notablement supérieures à celle du groupe oxhydrile. Pour celui-ci, le caractère acide est beaucoup plus marqué lorsque les groupes sont substitués dans un noyau benzénique que dans un noyau naphtalique.

2° Que le groupe nitré qui renforce notablement le caractère acide de l'oxhydrile et peut l'amener à avoir une valeur comparable à un groupe sulfonique ou carboxylé, paraît sans influence appréciable sur le caractère acide du groupe COOH . Par contre, il atténue très notablement le groupe aminogène.

3° Si l'on compare entre eux les dérivés de bisubstitution du benzène renfermant deux groupes acides, on voit que la chaleur de combinaison du composé avec une seule molécule de soude est toujours voisine de celle du composé ne renfermant qu'une seule de ces substitutions et correspondant à celle qui dégage le plus de chaleur. Avec deux molécules de soude, la chaleur de combinaison est toujours notablement plus élevée qu'avec une seule.

Pour les isomères ortho- méta- et para- on a en général des chiffres plus élevés avec le dérivé ortho qu'avec les deux autres, probablement à cause du voisinage des deux groupes substitués.

On a des résultats analogues dans le cas de trois substitutions acides.

4° Le groupe AzH^2 qui, substitué isolément dans un noyau

aromatique, paraît avoir une chaleur de combinaison avec l'acide chlorhydrique comparable à celle du groupe oxhydrile avec la soude, semble, par contre, conserver un caractère basique qui l'emporte sur l'acidité du groupe oxhydrile dans les composés à fonction mixte (amidophénols). D'autre part, le groupe sulfonique semble annihiler presque complètement la fonction basique du groupe AzH^2 , tandis que le groupe carboxyle l'atténue un peu moins.

Ces résultats expliquent pourquoi une matière colorante renfermant un nombre de groupes AzH^2 et OH comparables, a des propriétés basiques faibles, tandis qu'elle a un caractère acide très marqué si des groupes SO^3H ou $COOH$ sont substitués concurremment au groupe AzH^2 .

5° Enfin les chaleurs de combinaison observées dans la réaction des divers types de colorants acides sur la fuchsiné semblent confirmer en tous points les compositions, souvent anormales *a priori*, auxquelles nous avait conduit l'analyse de ces combinaisons.

Il est intéressant de rapprocher les résultats que j'ai obtenus pour la composition d'un certain nombre de ces combinaisons avec l'hypothèse émise par Hantzsch¹, rapprochement que Gillet a signalé récemment².

D'après Hantzsch, les matières colorantes nitrées par exemple doivent être envisagées comme des pseudo-acides dans lesquels la formation d'un sel se fait par l'un des groupes AzO^2 , et le composé prend alors la forme quinonique.

Exemples :

¹ *Berichte*, 32, p. 575.

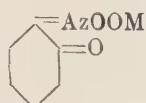
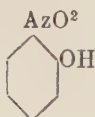
² *Revue des mat. color.*, n° 46 (1900).

Formule du colorant acide

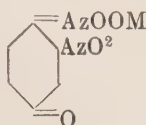
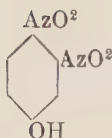
Formule du sel.

Orthomononitrophénol.

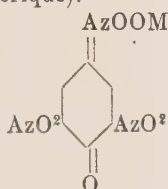
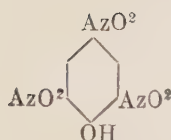
M = métal.



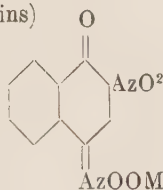
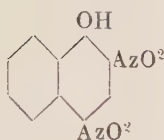
Orthoparadinitrophénol.



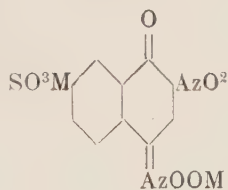
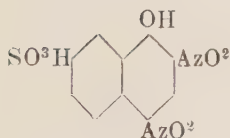
Trinitrophénol (acide pierique).



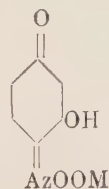
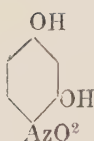
Dinitro α naphtol (jaune Martins)



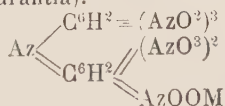
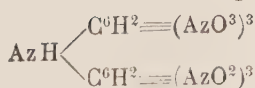
Jaune naphtol S.



Mononitrórésorcine.



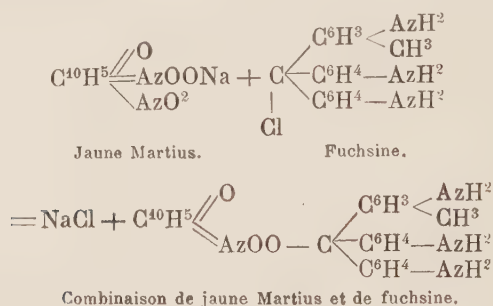
Hexanitrodiphenylamine (Aurantia).



Cette manière d'envisager les sels des dérivés nitrés précédents, concorde avec la composition que j'ai trouvée pour les combinaisons de ces matières colorantes avec la fuchsine.

Les bases se combineront donc avec ces colorants acides non pas d'après le nombre de groupes oxhydriles qu'ils renferment mais suivant le nombre de groupes $\text{AzO OH} =$, dont l'acidité est plus forte.

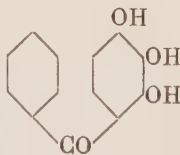
L'équation de la réaction que j'ai donnée pour le Jaune Martius et la Fuchsine pourrait donc être modifiée comme suit :



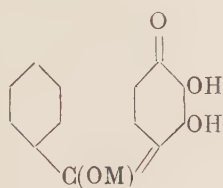
Toutes ces substances ne deviennent matières colorantes qu'à l'état de sel, c'est-à-dire, en admettant l'interprétation de Hantzsch, lorsque les formules renferment un groupe quinoïque, ce qui paraît assez bien concorder avec les notions que nous possédons sur l'origine colorante de la matière.

On peut également, par la théorie de Hantzsch, expliquer dans une certaine mesure pourquoi le jaune d'Alizarine et l'Alizarine ne se combinent qu'à une molécule de fuchsine.

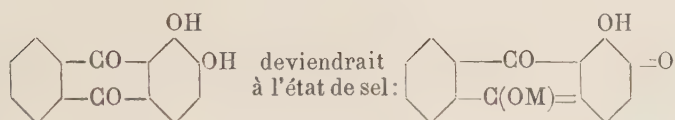
En effet, le jaune d'alizarine A :



deviendrait à l'état de sel :



L'alizarine ordinaire :



CHAPITRE III

APPLICATIONS DE LA PRÉCIPITATION DES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES PAR LES COLORANTS ACIDES A L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES MATIÈRES COLORANTES

Dans les conclusions que j'ai tirées à la suite de la détermination de la sensibilité de la précipitation des matières colorantes acides par les colorants basiques, j'ai fait ressortir la possibilité d'utiliser, d'une façon générale, la grande sensibilité de ces réactions dans l'analyse qualitative des matières colorantes.

En étudiant, en effet, les divers cas qui pouvaient se présenter dans la précipitation des matières colorantes basiques par les colorants acides, j'ai pu arriver à tirer de cette étude de nouvelles réactions pour l'analyse qualitative de ces substances.

J'ai entrepris la détermination de ces caractères analytiques à la suite des observations suivantes :

1° *Une matière colorante à caractère fortement acide ou fortement basique précipite, en solution étendue, la presque totalité des colorants respectivement basiques ou acides.*

2° *Une matière colorante à caractère faiblement acide ou faiblement basique ne précipite, en solution étendue, qu'un*

nombre très restreint de colorants respectivement basiques ou acides.

3° Une matière colorante quelconque possédant un caractère basique ou acide déterminé précipitera un nombre de colorants respectivement acides ou basiques, d'autant plus grand que les propriétés basiques ou acides de la première seront plus nettement accusées.

En me basant sur les remarques précédentes, j'ai pu choisir une série de matières colorantes acides, par exemple, qui, dans les diverses classes de couleurs basiques, précipitent chacune un nombre déterminé de ces matières colorantes, sans précipiter les autres, ce qui constitue pour ces substances des caractères qualitatifs bien déterminés. J'ai également pu choisir dans les colorants basiques des réactifs analogues pour les colorants acides.

Ces réactions qualitatives sont, dans une certaine mesure, comparables à celles que l'on utilise avec les divers sels métalliques dans l'analyse qualitative des substances minérales, avec cette différence pourtant que, pour celles-ci, c'est surtout la couleur du précipité qui caractérise la réaction, tandis que dans le cas des matières colorantes, la couleur d'un grand nombre de précipités étant très voisine, celle-ci n'offre aucun intérêt pour les conclusions que l'on peut tirer de l'analyse.

Le seul caractère important est de savoir si la matière colorante donne ou non un précipité par les réactifs colorés qui ont été choisis dans les colorants basiques, si la couleur est acide ou vice versa.

Il ne serait naturellement pas possible, étant donnée la grande variété de colorants artificiels, de les caractériser les uns des autres par ces réactions précipitantes, mais ce caractère qualitatif ne trouve son application dans la méthode d'analyse que je propose que d'une façon secondaire, lorsqu'il s'agit de

se prononcer dans le cas où l'on n'a plus qu'à hésiter entre un petit nombre de couleurs d'une même classe.

Cette nouvelle méthode d'analyse met, en effet, en œuvre cinq genres de réactions différentes dans lesquelles la précipitation par les réactifs colorés est utilisée seulement après avoir éliminé un grand nombre de matières colorantes par les trois premiers genres de réaction.

Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :

- 1° *Propriétés tinctoriales de la substance ;*
- 2° *Dissolution dans l'eau et utilisation des propriétés acides ou basiques de la matière colorante ;*
- 3° *Couleur de la solution aqueuse ;*
- 4° *Précipitation par les réactifs colorés ;*
- 5° *Réactions particulières avec les acides, les alcalis, les oxydants et les réducteurs.*

1° *Propriétés tinctoriales de la substance.*

Dans l'examen des propriétés tinctoriales de la substance, on pourra immédiatement diviser les couleurs, d'après leur affinité pour la fibre, en cinq grandes classes :

- A. *Matières colorantes teignant le coton sans mordant ;*
- B. *Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant, mais teignant le coton après mordantage au tanin et à l'émétique ;*
- C. *Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant ou mordancé au tannin, mais teignant le coton mordancé aux oxydes métalliques ;*
- D. *Matières colorantes ne teignant le coton dans aucun cas, mais teignant la laine ou la soie ;*
- E. *Matières colorantes insolubles dans l'eau, ne teignant aucune fibre, mordancée ou non.*

Dans chaque groupe, on distinguera les couleurs susceptibles d'être rongées directement par la poudre de zinc de celles qui résistent à l'action de ce réactif.

Les matières susceptibles d'être rongées par la poudre de zinc pourront également être subdivisées en deux catégories, celles qui peuvent être rongées par le *protochlorure d'étain* et celles qui résistent à l'action de ce réactif.

2° Dissolution dans l'eau et utilisation des propriétés acides ou basiques des matières colorantes.

La sélection au moyen de la différence d'affinité pour les diverses fibres textiles dans les conditions précédentes ayant été obtenue, on distinguera dans chaque groupe les matières colorantes à peine solubles dans l'eau froide et qui ne colorent pas sensiblement ce réactif, de celles qui s'y dissolvent.

Dans les solutions aqueuses froides, on différenciera une matière colorante acide d'une couleur basique au moyen de deux réactifs généraux, dont l'un, le picrate d'ammoniaque, précipite les colorants basiques, et l'autre, l'auramine, donne un précipité avec les couleurs ayant un caractère acide.

3° Couleur de la solution.

Après avoir reconnu si la matière colorante est douée de propriétés acides ou basiques, on utilisera la couleur de la solution aqueuse pour effectuer une nouvelle séparation et on distinguera entre elles.

Les couleurs rouges et rouge orangé,
— jaunes, jaune orangé et brunes,
— bleues et violettes,
— vertes.

4° Précipitation par les réactifs colorés.

C'est donc après avoir soumis les matières colorantes analysées à la série des essais précédents et en avoir éliminé un grand nombre, que l'on pourra utiliser la précipitation par les réactifs colorés.

J'ai seulement donné jusqu'ici le principe des trois premières séries de réactions que j'utilise dans l'analyse qualitative des matières colorantes, afin de ne pas sortir du cadre de ce travail.

Par contre, je vais indiquer tous les détails de la quatrième réaction utilisée pour la séparation des matières colorantes entre elles, car cette réaction se rapporte plus particulièrement à l'étude que j'ai entreprise.

Pour montrer d'une façon suffisamment complète l'application que j'ai faite de ces réactions à l'analyse qualitative des matières colorantes, il est indispensable que je cite leur utilisation, dans les divers groupes de couleurs séparés grâce à leur affinité différente pour les fibres textiles.

A. MATIÈRES COLORANTES TEIGNANT LE COTON SANS MORDANT.

Ces matières colorantes appartiennent aux classes suivantes :

Dérivés azoxyques.

- azoïques (couleurs diamines seulement),
- thiazoliques et azothiazoliques,

Matières colorantes aziniques (un très petit nombre),

Cachou de Laval et matières colorantes soufrées analogues.

La distinction entre ces diverses classes de couleurs ayant été obtenue par les différences que présentent les colorants vis-à-vis des rongeurs, on établira dans chaque classe la division résultant du caractère acide ou basique des couleurs examinées, suivant qu'elles précipiteront par l'auramine ou le picrate

d'ammoniaque, puis on les classera d'après la couleur de leur solution aqueuse dans les colorants :

Rouges et rouge orangé.
Jaunes, jaune orangé et brun.
Bleus et violets.
Verts.

et, dans chacun de ces groupes, on examinera si les matières colorantes précipitent ou non par les réactifs colorés que j'ai choisis. Ces réactifs sont préparés en solution aqueuse au 1/1000°.

Pour séparer entre elles les couleurs acides j'emploie, suivant les cas, les réactifs suivants :

(291) Auramine O.
(79) Orangé au tanin R.
(304) Vert brillant.
(293) Pyronine A.
(425) Bleu de toluidine.
(442) Bleu de Célestine.
(78) Phosphine nouvelle G.
(335) Bleu de nuit.
(23) Brun Bismark.

Pour séparer entre elles les couleurs basiques, je me sers des réactifs ci-dessous :

(1) Picrate d'ammoniaque.
(392) Fluorescéinate d'ammoniaque.
(322) Sulfofuchsine.
(26) Orangé III.
(27) Orangé IV.

Nota. — Toutes les couleurs qui sont citées dans cette étude sont précédées d'un nombre indiqué entre parenthèses.

Ce nombre est le numéro d'ordre donné à la matière colorante dans « *la Chimie des matières colorantes* » que j'ai publiée en collaboration avec M. Sisley (1896, Masson, éditeur, Paris). Il suffira donc de se reporter à ce numéro pour connaître la formule de constitution de la matière colorante, que nous ne

pouvons pas donner ici, et qu'il est indispensable de connaître si l'on ne veut pas être exposé à des confusions.

Dans les tableaux suivants la lettre (P), indiquée dans les diverses colonnes correspondant aux réactifs, signifie que la matière colorante de la première colonne précipite par le réactif. Un trait (—) signifie que la précipitation n'a pas lieu.

a) *Séparation des couleurs diamines entre elles. (Couleurs acides.)*

Matières colorantes bleues.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE G	PYRONINE G
(184) Noir bleu diamine E. . . .	P	P
(187) Benzoazurine G	P	P
(192) Bleu pur diamine A	P	

Matières colorantes violettes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE G	BLEU DE TOLUIDINE	VERT BRILLANT	ORANGÉ AU TANIN R	PYRONINE G
(151) Violet diamine N .	P	—	—	—	—
(154) Gris direct R. .	P	P	P	—	—
(155) Bleu diamine 2B .	P	P	—	—	—
(157) Bleu diamine BX .	P	P	P	—	—
(158) Noir diamine BH .	P	P	—	P	—
(159) Violet d'oxamine	P	P	P	—	—
(163) Benzoblu noir G	P	P	P	—	—
(170) Azoblu	P	P	P	—	P
(177) Bleu d'oxamine 3R	P	P	P	—	P
(178) Bleu diamine 3B .	P	P	—	—	—
(180) Azoblu noir. .	P	P	P	—	—
(181) Bleu diamine 3R .	P	P	P	—	—
(182) Bleu diamine B. .	P	P	—	P	—
(183) Noir diamine BO .	P	P	P	P	P
(189) Azoviolet . . .	P	P	P	—	P
(191) Azurine brillante 5G	P	P	—	—	—
(194) Bleu naphthyle 2B.	P	P	P	—	—
(195) Sulfoneazurine . .	P	—	—	—	—

Matières colorantes jaunes.

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE G	PYRONINE G	BLEU DE TOLUIDINE	VERT BRILLANT
(134) Vésuvine.	P	—	—	—
(135) Brun Bismark E E.	P	—	—	—
(140) Jaune d'or diamine. .	P	P (après 2 ou 3 minutes).	—	—
(149) Brun toluylène G. .	P	P	P	P
(175) Orangé toluylène G.	P	P	—	—
(176) Orangé toluylène R.	P	P	P	P
(196) Jaune de carbazol. .	P	P	—	—
(198) Orangé pyramine. .	P	—	—	—
(199) Rouge saumon. . . .	P	P	P	P
(200) Jaune pour coton G.	P	P	—	—
(207) Chrysophénine G. .	P	P	—	—
(209) Jaune de Hesse. . .	P	P	P	—

Matières colorantes rouges.

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE G	VERT BRILLANT	BLEU DE TOLUIDINE	ORANGÉ AU TANNIN R	BLEU DE CÉLESTINE
(137) Brun toluylène RR	P	P	P	—	—
(138) Violet noir. . . .	P	P	P	—	—
(141) Cachou diamine. .	P	P	—	—	—
(142) Rouge Congo. . .	P	P	P	—	—
(143) Congo Corinthe G.	P	P	P	P	P
(147) Écarlate diamine B	P	P	P	—	—
(152) Rouge solide diamine F	P	P	P	—	P
(153) Brun diamine V. .	P	P	P	—	P
(164) Rouge d'Anthracène. .	P	P	P	P	—
(166) Brun Congo R. .	P	—	—	—	—
(167) Benzopurpurine 4 B	P	P	P	—	—
(168) Benzopurpurine B.	P	P	P	—	—
(169) Congo Corinthe B.	P	P	P	P	—
(171) Rozazurine G. . .	P	P	P	—	—
(172) Rozazurine B. . .	P	P	P	P	—
(173) Deltapurpurine 5 B	P	P	P	P	—
(174) Deltapurpurine 7 B	P	P	P	—	—
(185) Rouge diamine NO.	P	P	P	—	—
(202) Rouge St-Denis.	P	P	P	—	P
(208) Pourpre de Hesse N	P	P	P	—	—

b) *Séparation des dérivés thiazoliques et azothiazoliques entre eux.*

Matières colorantes jaunes.

NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	AURAMINE	VERT BRILLANT	PYRONINE G	BLEU DE TOLUIDINE	ORANGÉ AUTANNIN
(572) Primuline	P	—	—	—	—
(573) Chromine R et G .	P	P	P	P	—
(574) Jaune chloramine	P	P	—	P	—
(575) Mimosa	P	—	—	—	—
(576) Jaune de Thiazol .	P	P	P	—	—
(577) Nitrophénine . .	P	P	P	P	P
(578) Jaune alcalin R. .	P	—	—	—	—
(579) Jaune oriol. . . .	P	P	P	P	P
(580) Orangé p. coton G	P	—	P	—	—
(581) Benzobrun 5R . .	P	P	P	P	—
(584) Terracotta F . .	P	P	P	P	P

Matières colorantes rouges

NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	AURAMINE	PYRONINE G	BLEU TOLUIDINE	VERT BRILLANT
(583) Orangé p. coton. . .	P	—	—	—
(585) Géranine G. . . .	P	P	P	P
(586) Rouge Stanley. . . .	P	P	P	—
(587) Erika B	P	P	P	P
(588) Géranine 2 B. . .	P	P	—	—

c) *Séparation des matières colorantes soufrées genre Cachou de Laval.*

NOM DE LA MATIÈRE COLORANTE	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN	PYRONINE G	VERT BRILLANT	BLEU DE TOLUIDINE
(589) Cachou de Laval .	P	P	P	P	P
(590) Cachou de Laval S	P	P	—	—	—
(591) Noir Vidal. . . .	P	P	—	P	—
(592) Noir Vidal S. . .	P	P	—	P	—
(593) Thiocatéchine . .	—	P	—	—	—
(594) Thiocatéchine S .	P	P	P	P	—
(595) Thiocatéchine N .	P	—	—	—	—
(596) Noir solide B. . .	P	—	—	—	—
(597) Noir solide BS. .	P	P	—	P	—

a) *Séparation des Azines entre elles.*

Il n'y a qu'un petit nombre d'azines qui se fixent directement sur coton et seulement en bain acide.

Matières colorantes bleues.

(537) Indamine 6 R

(538) Indamine 3 R

Matières colorantes violettes ou noir-violet.

(524) Nigrisine.

(525) Cinereïne.

(538) Indamine 3 R.

On distingue facilement ces colorants les uns des autres, vu leur petit nombre, par leurs réactions particulières, sans avoir recours à la précipitation par les matières colorantes.

B. MATIÈRES COLORANTES NE TEIGNANT PAS LE COTON SANS MORDANT, MAIS TEIGNANT CETTE FIBRE APRÈS MORDANÇAGE AU TANNIN ET A L'ÉMÉTIQUE.

a) *Séparation des Azoïques entre eux.*

Jaunes et bruns.

NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE	FLUORESCEINATE D'AMMONIAQUE
(21) Jaune d'aniline.	—	—
(24) Chrysoïdine.	P	P
(25) Brun Bismark.	P	P
(79) Orangé au tannin R . . .	P	—
(134) Vésuvine.	P	P

Jaunes			Bleus		
NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE		NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE	
(291) Auramine O. . .	P		(332) Bleu Victoria R . .	P	
(292) Auramine G. . .	P		(333) Bleu Victoria B . .	P	
			(334) Bleu Victoria 4R . .	P	
			(335) Bleu de nuit	P	

Rouges			Verts		
NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE	SULFOFUCHSINE	NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE	ORANGÉ B FLUORESCÉINATE D'AMMONIAQUE
(293) Pyronine G . . .	P	—	(299) Vert Malachite. .	P	P
(294) Pyronine B . . .	P	—	(300) Vert solide B . .	P	P
(297) Rouge d'Acridine 3B	P	—	(301) Vert Victoria . .	P	P
(314) Parafuchsine. . .	P	P	(302) Vert Malachite à l'alcool	P	P
(315) Fuchsine. . . .	P	P	(338) Vert méthyle . .	P	P
(319) Violet Hofmann R.	P	P	(339) Vert éthyle . .	P	—
(320) Violet rouge 5R .	P	P	(340) Vert à l'iode. . .	P	—
(337) Fuchsine MLB	P	P			
(386) Rhodamine B. . .	P	—			
(387) Rhodamine G . .	P	—			
(388) Anisoline	P	—			
(389) Rhodamine. S . .	P	—			
(391) Rhodamine 6G . .	P	P			

Violet		
NOMS DES COULEURS	PICRATE D'AMMONIAQUE	FLUORESCÉINATE
(316) Violet de méthyle	P	P
(317) Violet cristallisé.	P	—
(318) Violet à l'éthyle .	P	—
(321) Violet benzylé .	P	P

c) Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.

Matières colorantes rouges.

NOMS DES SUBSTANCES	PICRATE D'AMMONIAQUE	ORANGÉ B	FLUORESCÉINATE D'AMMONIAQUE
(470) Rouge de Toluyène	P	P	P
(478) Giroflé	P	—	—
(479) Safranine	P	P	P
(480) Safranine GGS. .	P	P	P
(484) Ecarlate d'Induline	P	P	—

Matières colorantes bleues.

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	PICRATE D'AMMONIAQUE	ORANGÉ IV	SULFOFUCHSINE	ORANGÉ III	FLUORESCÉINATE D'AMMONIAQUE
(420) Bleu méthylène B. . . .	P	—	—	—	—
(421) Vert méthylène G. . . .	P	—	—	—	—
(423) Gentianine.	P	—	P	—	—
(425) Bleu de Toluidine. . . .	P	—	P	—	—
(426) Bleu méthylène nouveau N	P	—	P	—	—
(437) Bleu Capri.	P	—	—	—	P (louche)
(438) Galloxyaniline.	—	—	—	—	P (louche)
(439) Bleu Dauphin.	—	—	P	—	—
(440) Prune O.	—	—	P	—	—
(441) Bleu de Gallamine. . . .	—	—	P	—	—
(442) Bleu de Célestine. . . .	—	—	P	—	—
(443) Bleu Gallanilique. . . .	—	—	P	—	—
(452) Bleu de Meldola.	P	—	P	—	—
(454) Bleu de Nil 2 N.	P	—	P	—	P
(455) Bleu méthylène nouveau 2 G	P	—	—	—	P
(456) Muscarine.	P	P	—	P	P
(457) Vert solide.	—	—	—	—	—
(483) Violet neutre solide B. .	P	—	P	—	—
(490) Bleu indoïne R.	P	—	P	P	P
(491) Indazine M.	P	P	P	P	P
(506) Mauveine	P	P	P	P	P
(507) Induline 3 B à l'alcool. .	—	—	—	—	—

Matières colorantes bleues. (Suite.)

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	PICRATE D'AMMONIAQUE	ORANGÉ IV	SULFOFUCHSINE	ORANGÉ III	FLUORESCÉINATE D'AMMONIAQUE
(512) Bleu de paraphénylène R.	P	—	P	P	P
(513) Bleu métaphénylène 2 B.	P	—	P	P	P
(514) Bleu métaphénylène R. .	P	—	P	P	P
(515) Vert azine.	P	—	P	P	P
(516) Vert azine S.	P	—	P (louche)	—	P (louche)
(517) Bleu de Bâle R.	P	—	P	—	P
(518) Bleu de Bâle 2 B. . . .	P	—	—	—	—
(524) Nigrisine.	P	—	—	—	—
(525) Cinéréine	—	—	—	—	—

**C. COULEURS NE TEIGNANT PAS LE COTON NON MORDANCÉ OU
MORDANCÉ AU TANNIN**

1° *Colorants nitrés et hydrazoniques.* — Ils sont faciles à distinguer des autres colorants par leurs caractères spéciaux, et il n'est pas nécessaire d'utiliser, pour les reconnaître, la précipitation par les réactifs colorés.

2° *Couleurs teignant les oxydes métalliques.* — Ces couleurs appartiennent aux classes suivantes :

Oxyquinones.
Quinones oxines.
Oxycétones.
Azoïques pour mordants.
Oxazines (gallocyanines).

a) *Séparation des azoïques pour mordants.*

Matières colorantes jaunes et brunes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	NOMS DES COULEURS	AURAMINE
(81) Jaune d'Alizarine JJ	P	(85) Jaune MG.	P
(82) Jaune d'Alizarine R	P	(86) Jaune Foulon	P
(83) Brun au chrome RR. . . .	P	(87) Jaune d'Alizarine de Prague	P
(84) Jaune diamant. G	P	(90) Jaune pour laine.	P

Les réactifs colorants ne paraissent pas présenter de différences bien nettes avec ces matières colorantes. Aucune différence appréciable avec les réactifs suivants :

Auramine, Orangé au tannin R, Vert brillant, Pyronine.

Matières colorantes rouges.

Il n'y a que le (89) Chromotrope 2 R.

Il ne précipite aucun des réactifs basiques précédents.

Matières colorantes bleues (basiques).

NOM DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN R	PYRONINE G	BLEU CÉLESTINE
(440) Prune O.	—	P	—	—
(441) Bleu de Gallamine. . .	—	P	—	—
(442) Bleu de Célestine. . .	P	—	—	—
(450) Phénocyanine TB . .	P	P	—	P

Matières colorantes bleues (acides).

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN
(444) Indigo Gallanilique PS. . .	P	P

Matières colorantes brunes.

Il n'y a que (459) Oxynaphtine.

b) Séparation des oxyquinones entre elles.

1° Oxyquinones solubles dans l'eau froide ou bouillante.

Matières colorantes bleues et bleu verdâtre.

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN R
(267 <i>bis</i>) Noir d'Alizarine S . . .	P	P
(268 <i>bis</i>) Noir d'Alizarine WR . .	P	P
(283) Bleu d'Alizarine SNG. . .	P	P
(286) Vert d'Alizarine S	P	—
(290) Vert d'Alizarine S et en pâte	P	P

Matières colorantes rouges ou orangées.

NOMS DES MATIÈRES COLORANTES	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN R
(271 <i>bis</i>) Rouge d'Alizarine S. . .	P	P
(276) Alizarine GI	P	P
(278) Alizarine SX	P	P
(288) Bleu indigo d'Alizarine. . .	P	P
(279) Alizarine 2 S.	—	—

Oxyquinones insolubles dans l'eau froide ou bouillante.	Jaunes	Violet noir	Rouges	Gris bleu
	(269 <i>bis</i>) Alizarine V. (270 <i>bis</i>) Orangé d'Alizarine.	(272 <i>bis</i>) Marron d'Alizarine. (282) Alizarine Cyanine G.	(275) Purpurine. (280) Alizarine Bordeaux B. (281) Alizarine Cyanine R.	(284) Bleu d'Alizarine WX.

c) *Séparation des oxazines et oxazones entre elles, plus une thiazine.*

(427) Bleu brillant d'Alizarine. G	} Toutes ces matières colorantes précipitent par l'auramine, mais elles ne peuvent pas être séparées par les réactifs colorés habituels.
(438) Gallocyanine.	
(439) Bleu Dauphin.	
(440) Prune O.	
(441) Bleu de Gallamine.	
(443) Bleu Gallanilique.	
(445) Vert gallanilique.	
(446) Coréine RR.	
(448) Coréine AR.	
(450) Phénocyanine TB.	
(459) Oxynaphtine.	

d) *Séparation des oxycétones entre elles.*

- (542) Jaune d'Alizarine C.
- (543) Jaune d'Alizarine A.
- (547) Jaune d'Alizarine W.

La séparation de ces matières colorantes par les réactifs colorés n'offre pas d'intérêt étant donné leur petit nombre, leurs réactions particulières suffisent à les distinguer l'une de l'autre.

D. COULEURS NE TEIGNANT PAS LES MORDANTS MÉTALLIQUES, MAIS TEIGNANT LA LAINE ET LA SOIE

Les matières colorantes se fixant dans ces conditions, appartiennent aux classes suivantes :

Dérivés Azoïques.

- du di- et du triphénylméthane.
- de la Quinone imide.
- de la Quinoléine et de l'Acridine.

Après avoir reconnu à laquelle de ces classes appartient la couleur par les divers procédés de rongage, on essayera l'action précipitante des réactifs colorés,

a) *Séparation des azoïques entre eux.***Matières colorantes jaunes.**

NOMS DES COULEURS	AURAMINE O	ORANGÉ AU TANNIN	PYRONINE G	PHOSPHINE NOUVELLE G	ROUGE ACRIDINE 3B	VERT BRILLANT
(22) Jaune acide G.	P	P	—	—	—	—
(23) Jaune acide R.	P	P	—	—	—	—
(26) Orangé 3.	P	P	P	—	—	P
(29) Jaune de Métanile.	P	P	—	P	P	—
(30) Jaune brillant S.	P	P	—	—	—	—
(31) Jaune N.	P	P	—	P	P	—
(33) Substitut d'Orseille V.	P	P	P	P	—	P
(39) Chrysoïne	P	P	—	—	—	P
(41) Orangé II.	P	P	—	—	—	—
(42) Orangé de Croceïne	P	P	—	—	—	—
(43) Orangé G.	P	P	—	—	Trouble	—
(50) Orangé R.	P	P	—	—	P	—
(83) Brun au chrome RR.	P	P	—	—	—	—
(86) Jaune foulon	P	P	—	—	—	—
(87) Jaune d'alizarine de Prague.	P	P	—	—	P	P
(129) Brun de résorcine	P	P	—	—	—	P

Matières colorantes rouges.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	ORANGÉ AU TANIN R	PYRONINE G	PHOSPHINE NOUVELLE G	ROUGE ACRIDINE 3B	VERT BRILLANT
(34) Substitut d'Orseille 3 VN.	P	P	P	P	P	P
(35) Rouge Apollon	P	P	P	P	P	P
(38) Tropéoline V	P	—	—	—	—	P
(40) Orangé I.	P	—	—	—	—	P
(52) Ecarlate R.	P	—	—	—	P	P
(53) Ponceau de Xylidine.	P	P	—	—	—	P
(54) Ponceau de Hoechst	P	P	—	—	—	P
(55) Ecarlate Palatin.	P	P	—	—	—	—
(57) Ponceau de Cumidine.	P	P	—	—	—	P
(58) Ponceau 3 M.	P	P	—	—	—	P
(60) Azocéosine.	P	P	—	—	—	P
(65) Bordeaux B.	P	P	—	—	—	P
(66) Ponceau cristallisé.	P	P	—	—	—	P

Matières colorantes rouges (Suite).

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN R	PYRONINE G	PHOSPHINE NOUVELLE G	ROUGE ACRIDINE 3 B	VERT BRILLANT
(68) Brun naphtylamine.	P	P	—	P	—	P
(69) Rouge solide D.	P	P	—	—	P	P
(71) Rouge Palatin.	P	P	—	—	—	P
(72) Azorubine S	P	P	—	P	—	P
(76) Azofuchsine G.	P	P	—	—	—	P
(78) Phosphine nouvelle G	P	P	—	—	—	P
(89) Chromotrope 2 R	P	P	—	—	P	P
(91) Rouge pour drap G	P	P	—	—	—	P
(92) Croceïne B.	P	P	—	—	P	P
(95) Ecarlate pour coton R	P	P	—	—	P	P
(97) Ponceau 5 R	P	P	—	—	P	P
(99) Ecarlate croceïne 3 B	P	P	—	—	P	P
(100) Ecarlate Biebrich B	P	P	—	—	—	P
(101) Ponceau S extra	P	P	—	—	—	—
(103) Rouge pour drap B.	P	P	—	—	P	—
(104) Croceïne 3 B	P	P	—	—	—	P
(105) Rouge pour drap G.	P	P	—	—	—	P
(106) Rouge pour drap B.	—	P	—	—	—	P
(108) Rouge pour drap 3 B. . . .	P	P	—	Trouble.	—	P
(110) Bordeaux G.	P	P	—	—	—	P
(111) Ecarlate croceïne 7 B. . . .	P	P	—	Trouble.	—	P
(112) Bordeaux BX	P	P	—	Trouble.	—	P
(131) Brun acide	P	P	—	—	—	P
(120) Noir Naphtylamine D. . . .	P	P	—	—	—	P

Matières colorantes bleues et violettes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN	PYRONINE G	VERT BRILLANT
(120) Noir naphtylamine D.	P	P	—	P
(37) Violet pour la laine S.	P	P	—	—
(117) Noir jais R.	—	P	—	—
(118) Noir Victoria B	P	P	—	P
(119) Noir diamant	—	P	—	—
(123) Noir naphtol B	P	—	—	—
(126) Noir bleu B	P	—	—	—
(127) Bleu diamine 6G. . . .	—	P	—	—
(133) Noir bleu 12B.	P	P	P	—

b) Séparation des dérivés du di- et du triphénylméthane entre eux.

Matières colorantes vertes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN R	BLEU DE CÉLESTINE	VERT BRILLANT
(304) Vert éthyle	P	P	—	—
(305) Vert acide B	P	P	—	—
Cette couleur est à la fois acide et basique et précipite les réac- tifs des couleurs acides et ba- siques.				
(306) Vert acide J	P	P	—	—
(307) Vert de Guinée B . . .	P	P	—	—
(309) Vertsolide ext. bleuâtre	P	P	—	—
(354) Vertsolide ext. bleuâtre	P	P	—	—

Matières colorantes jaunes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE O	ORANGÉ AU TANNIN R
(392) Uranine	P	P
(393) Jaune de fleurs DH	P	P

Matières colorantes bleues et violet bleu

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	BLEU DE NUIT	ORANGÉ AU TANNIN R	PHOSPHINE NOUVELLE G	ROUGE ACRIDINE 3B	BRUN BISMARCK	VERT BRILLANT en excès	BLEU DE TOLUIDINE
(310) Bleu carmin surfin . . .	P	P	—	—	—	P	P	—
(313) Bleu Cyanol	P	P	—	—	—	P	Louche P	—
(325) Violet acide 4BN	P	P	P	—	—	P	P	—
(326) Violet acide 6B	P	P	P	P	P	P	P	—
(A. G. für Aniline.)								
(327) Violet acide 6B. (Geigy)	P	P	P	—	—	P	P	—
(328) Violet acide 7B	P	P	P	—	P	P	P	—
(329) Violet alcalin	P	P	P	—	—	Louche P	—	—
(330) Violet acide 6BN	P	P	P	P	P	P	P	—
(331) Violet acide 10B	P	—	P	—	—	P	P	—
(343) Bleu alcalin D	P	P	—	—	P	—	P	—
(344) Bleu alcalin	P	P	—	—	P	P	P	—
(345) Bleu de Bavière DSF . . .	P	—	P	—	—	P	P	—
(346) Bleu pour soie	P	P	P	—	P	P	P	—
(347) Bleu de Bavière DBF . . .	P	—	P	—	P	P	P	—
(348) Bleu à l'eau 6B.	P	P	P	—	P	P	P	—
(349) Bleu d'Helvétie	P	—	P	—	—	P	Louche P	—

Matières colorantes rouges et violettes.

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	BLEU DE NUIT	ORANGÉ AU TANNIN R	PHOSPHINE NOUVELLE G	ROUGE ACRIDINE 3B	BRUN BISMARCK	BLEU CÉLESTINE	VERT BRILLANT
(322) Fuchsine acide.	P	P	P	P	—	P	—	—
(323) Violet rouge 4 RS.	P	P	P	—	—	P	—	—
(324) Violet rouge 5 RS.	P	P	P	—	—	P	—	P
(361) Violet de fuchsine.	P	—	P	—	—	P	—	—
(374) Coralline jaune	P	P	P	—	P	P	—	P
(375) Acide rosolique.	P	—	P	—	—	P	—	—
(376) Violet au chrome.	P	P	P	—	—	P	—	—
(378) Coralline Pénaline.	P	P	—	P	P	P	—	—
(382) Violet au chrome.	P	P	P	P	—	P	—	—
(385) Homofluoresceïne	P	—	P	—	—	Louche	—	—
(394) Eosine	P	P	P	—	—	P	—	P
(396) Primerose.	P	P	P	P	P	P	—	—
(397) Mandarine à l'alcool.	P	P	P	—	—	P	—	Louche
(398) Erythrosine	P	—	P	—	—	P	—	—
(399) Pyrosine J.	P	P	P	Louche	—	P	—	P
(400) Phloxine	P	P	P	—	—	P	—	P
(401) Phloxine TA	P	P	P	P	—	P	P	P
(402) Cyanosine B.	P	—	P	—	—	P	—	—
(403) Rose Bengale	P	—	P	—	—	P	—	—
(404) Rose Bengale B	P	P	P	P	P	P	—	P
(405) Cyclamine.	P	P	P	—	—	P	—	—
(408) Chrysoline.	P	P	P	—	P	P	P	P
(409) Auréosine.	P	P	P	—	—	P	—	P
(410) Rubéosine.	P	P	P	—	—	P	—	P
(411) Ecarlate d'éosine.	P	P	P	—	—	P	—	P
(412) Lutécienne.	P	—	—	—	—	—	—	—
(413) Aurotine	P	—	—	—	—	—	—	—
(414) Saumon.	P	—	—	—	—	—	—	—
(415) Flavéosine.	P	—	—	—	—	—	—	—

c) *Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.***Matières colorantes bleues, violettes et vertes.**

NOMS DES COULEURS	AURAMINE	ORANGÉ AU TANNIN	BLEU CÉLESTINE	PYRONINE	VERT BRILLANT
(422) Thiocarmin R . .	P	P	P	—	—
(444) Indigo gallanilique	P	P	—	—	—
(510) Induline B soluble.	P	P	—	—	—
(520) Bleu foulon . . .	P	P	P	—	—
(521) Bleu solide Coupier	P	P	—	—	—

Matières colorantes rouges et violettes.

Couleurs basiques. — Précipitent par le picrate d'ammoniaque:

(476) Violet améthyste.

(477) Fuchsia.

(487) Rose de Magdala.

Couleurs acides. — Précipitent par l'auramine.

(485) Azocarmin G.

(488) Rosinduline G.

d) *Séparation des dérivés de la quinone imide entre eux.***Matières colorantes jaunes.**

(548) Jaune de quinoline à l'alcool.

(549) Jaune quinoline extra.

(561) Orangé d'acridine.

(562) Jaune d'acridine.

(563) Orangé d'acridine R.

(564) Benzoflavine.

(565) Phosphine.

(566) Rhéonine.

(567) Méthylphosphine.

(568) Phosphine brevetée G.

Toutes ces matières colorantes précipitent par l'auramine, mais elles ne donnent aucun caractère différentiel avec les réactifs colorés basiques que nous avons indiqués jusqu'ici.

La séparation des matières colorantes rouges et bleues ne présente pas d'intérêt, vu leur petit nombre.

La dernière des cinq grandes classes que nous avons établies pour séparer les matières colorantes les unes des autres, comprend les matières colorantes insolubles ou à peine solubles dans l'eau froide.

La séparation de ces colorants entre eux ne pourra donc pas être obtenue par la précipitation avec les réactifs colorés acides ou basiques, puisqu'il est indispensable d'opérer sur des solutions aqueuses des colorants.

Les séparations partielles dans les différentes classes ayant donc été obtenues, on complètera les renseignements donnés par ces réactions au moyen des caractères particuliers de chaque couleur en les comparant à ceux que donnent les couleurs types.

Ces caractères comprennent : 1° la couleur de la solution aqueuse ; 2° celle de la solution alcoolique ; 3° l'action des acides et des alcalis étendus sur la solution aqueuse ; 4° celle de l'acide sulfurique concentré ; 5° l'action des réducteurs, notamment le bisulfite de soude, le sulfite, l'hydrosulfite de soude et le protochlorure d'étain ; 6° l'action des oxydants, particulièrement le permanganate de potassium suivi d'un traitement au bisulfite de soude, le persulfate d'ammoniaque, les hypochlorites, le bichromate de potasse.

Dans ces conditions, on arrivera à distinguer facilement entre elles les matières colorantes qui n'auront pu être séparées par la précipitation avec les réactifs colorés, et j'ai remarqué que des matières colorantes de constitution très voisine n'ayant pu être différenciées par les divers procédés indiqués précédemment donneront le plus souvent, par l'action des divers réducteurs et oxydants qui ont été cités plus haut, des différences très nettes.

ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIÈRES COLORANTES

La détermination de la composition des combinaisons des matières colorantes acides avec la fuchsine permet de doser la quantité de colorant pur que renferme une matière colorante à caractère acide, pourvu que celle-ci ne soit pas souillée d'autre colorant acide que celui soumis au dosage.

Les résultats pourront être tirés, d'une part, de la quantité totale de solution titrée de fuchsine pure nécessaire pour obtenir la précipitation complète d'un volume déterminé de solution, également titrée, du colorant impur soumis à l'analyse ; d'autre part, du poids de combinaison pure obtenue.

Si l'acide libre du colorant est insoluble dans l'eau seule et chlorhydrique, on aura un troisième moyen de contrôle par le poids de l'acide obtenu, après avoir extrait la fuchsine de la combinaison par l'eau chlorhydrique.

Une méthode analogue avait déjà été préconisée par G. Rawson¹ pour le dosage du *bleu de nuit* par le *jaune naphtol S* ou vice versa. Cet auteur avait constaté qu'une molécule de jaune naphtol S précipitait exactement deux molécules de bleu de nuit.

P. Roy et Appleyard ont appliqué la même méthode au dosage de l'acide picrique par le bleu de nuit et ont constaté qu'une molécule de bleu précipite une molécule d'acide picrique.

Ces méthodes de dosage, qui étaient considérées comme s'appliquant à des cas particuliers, pourront désormais, grâce à nos recherches, constituer des méthodes générales permettant, en partant d'une matière colorante basique, par exemple, pure

¹ *Journ. Soc. Dyers et Color.* 1888 (82).

et de constitution connue comme la fuchsine, de doser la plupart des matières colorantes acides.

Nous avons vu, en effet, que tous les colorants ayant un caractère nettement acide, que celui-ci provienne du chromophore renforcé ou non par des groupements acides ou de la substitution de groupes sulfoniques dans un colorant basique forment, avec la fuchsine, des combinaisons suffisamment peu solubles pour permettre le titrage de ces colorants si l'on connaît la composition de la combinaison qu'ils donnent avec la fuchsine.

Il est inutile que nous donnions ici des exemples des résultats que peuvent fournir ces méthodes de titrage, car nous avons montré indirectement, dans un grand nombre de cas, les résultats que pouvait fournir cette méthode. En effet, lorsque nous faisons réagir les divers colorants acides sur la fuchsine, le poids total de combinaison recueillie concordait toujours avec la somme des poids respectifs de chacun des colorants purs dont on connaissait les rapports relatifs dans la combinaison par détermination de la composition de celle-ci.

Néanmoins, pour donner une confirmation plus complète encore à cette méthode, j'ai pris un colorant acide facilement isolable à l'état pur, l'*érythrosine*, je l'ai purifié par cristallisation dans l'alcool, puis je l'ai mélangé à de la dextrine et à du sulfate de soude.

Voici les quantités sur lesquelles j'ai opéré :

Ayant constitué une matière colorante acide impure de titre connu en mélangeant intimement 50 grammes d'*érythrosine* pure avec 10 grammes de sulfate de soude et 15 grammes de dextrine, j'ai fait deux solutions aqueuses titrées renfermant dans 1 litre l'une 4 gr. 095 de chlorhydrate de rosaniline, l'autre 8 gr. 80 d'*érythrosine* impure. Chacune de ces quantités représente 1/100 du poids moléculaire de ces colorants. En versant la solution de fuchsine dans celle d'*érythrosine*, il faudrait

donc théoriquement pour obtenir une précipitation complète avec les deux colorants purs, en admettant que la combinaison se fasse à raison de deux molécules de fuchsine pour une d'érythrosine :

200 centimètres cubes de solution de fuchsine pour 100 centimètres cubes de solution d'érythrosine.

Avec l'érythrosine impure employée, il nous a fallu pour obtenir précipitation complète :

131 centimètres cubes de solution de fuchsine pour 100 centimètres cubes de solution d'érythrosine.

Théoriquement il faudrait : 133 cc. 33 de solution de fuchsine pour 100 centimètres cubes de solution d'érythrosine.

Le précipité provenant de la combinaison des deux colorants a été recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau froide, séché et pesé.

Le poids trouvé pour la combinaison est : 0 gr. 949, alors que le poids théorique est : 0 gr. 957.

Ce poids contrôle donc le résultat volumétrique.

Lorsqu'on aura réalisé avec les colorants basiques et un colorant acide pur, ce que nous avons fait pour les matières colorantes acides et la fuchsine, ce procédé de dosage que nous venons de généraliser pour les colorants acides pourra également être appliqué au titrage des colorants basiques, puisqu'il suffira de connaître la composition des combinaisons que fournissent ceux-ci avec le colorant acide choisi comme type.

Applications diverses. — En dehors des applications qu'elles peuvent recevoir dans l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, les nouvelles substances constitueront une grande variété de colorants nouveaux insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool ainsi que dans certains dissolvants utilisés en impression pour l'application des couleurs insolubles dans l'eau. La triacétine de la glycérine désignée commercialement sous le nom d'*acétine* est dans ce cas. Elle

dissout facilement les combinaisons des colorants basiques avec les colorants acides, ce qui peut permettre d'utiliser ces substances pour l'impression. Ces colorants se dissolvent facilement dans l'alcool avec une couleur intermédiaire entre celle du colorant basique et du colorant acide et se rapprochant le plus de celui ayant l'intensité colorante la plus grande.

Ainsi, en raison de la coloration rouge très intense de la solution alcoolique de fuchsine, la combinaison de cette couleur avec les divers colorants jaunes se dissoudra toujours dans l'alcool avec une couleur rouge orangé présentant une dominante rouge accentuée. En raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur facile solubilité dans l'alcool, ces nouvelles combinaisons pourront également trouver d'utiles applications dans la fabrication des vernis.

TABLE

CHAPITRE PREMIER. — PREMIÈRE PARTIE. — <i>Considérations générales sur les combinaisons des matières colorantes basiques avec les matières colorantes acides</i>	1
--	---

DEUXIÈME PARTIE : Composition des combinaisons obtenues avec la fuchsine et les matières colorantes à chromophore acide	10
Combinaison de la fuchsine avec les matières colorantes dont le caractère acide est communiqué par le chromophore.	12
Combinaison des matières colorantes acides à chromophore basique avec la fuchsine	22
I. Colorants azoïques sulfoconjugués	23
II. Dérivés sulfoconjugués du tryphénylméthane (groupe de la rosaniline)	30
III. Dérivés sulfoniques ou carboxylés des couleurs dérivée de la quinone imide	32
IV. Dérivés thiazoliques et azothiazoliques sulfonés	34
Conclusions	35

CHAPITRE II. — <i>Thermochimie des combinaisons des matières colorantes acides avec la fuchsine</i>	38
Combinaison des matières colorantes acides avec la fuchsine.	46
Conclusions	53

CHAPITRE III. — <i>Application de la précipitation des matières colorantes basiques avec les colorants acides à l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes</i>		58
A. Matières colorantes teignant le coton sans mordant. . .		62
B. Matières colorantes ne teignant pas le coton sans mordant, mais teignant cette fibre après mordantage au tanin et à l'émétique		67
C. Couleurs ne teignant pas le coton non mordancé ou mordancé au tanin		71
D. Couleurs ne teignant pas les mordants métalliques, mais teignant la laine et la soie		73
Analyse quantitative des matières colorantes.		80

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

*Applications de l'électricité (à l'exclusion de la métallurgie
et de l'électrothermie) à la préparation industrielle des
produits chimiques minéraux et organiques.*

Vu et approuvé :

Lyon, le 8 novembre 1900,

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lyon.

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 8 novembre 1900,

Le Recteur de l'Académie de Lyon,

G. COMPAYRÉ.

